

UNIVERSITE DU QUEBEC

MEMOIRE PRESENTE A
L'UNIVERSITE DU QUEBEC A TROIS-RIVIERES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAITRISE EN PHYSIQUE

PAR

JIFENG GE

MESURES SIMULTANEEES DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE
ET DE L'INDICE DE REFRACTION A HAUTE DENSITE.
APPLICATIONS SUR DES GAZ NON POLAIRES: CH₄, CO₂
ET SF₆ SUPERCRITIQUES.

JANVIER 1992

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

REMERCIEMENTS

Je désire exprimer ma plus profonde reconnaissance à mon directeur de mémoire, le Docteur Jean-Marie St-Arnaud, professeur au Département de physique de l'Université du Québec à Trois-Rivières, au Docteur Jacques Obriot, professeur à l'Université d'Angers et chercheur au Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions au C.N.R.S (France), pour leur attention, leur dévouement et leur support inestimable tout au long de la recherche et de la rédaction. Leur aide et leurs conseils toujours judicieux m'ont considérablement aidé à organiser et clarifier ce travail. Le professeur Obriot a écoulé son année sabbatique dans les laboratoires du Groupe de recherche sur les diélectriques à L'Université du Québec à Trois-Rivières.

J'adresse mes remerciements les plus sincères au directeur du groupe de recherche sur les diélectriques, le Docteur Tapan K. Bose qui a fait preuve de beaucoup de patience et de jugement dans les moments difficiles. Il m'a de plus donné un support financier indispensable.

Je remercie les professeurs du département de physique pour l'enseignement qu'ils m'ont prodigué, en particulier le Docteur Louis Marchildon.

Tous les membres du groupe de recherche sur les

diélectriques ont, de près ou de loin, rendu mon travail facile, soit par leurs encouragements, soit par leurs commentaires. Je voudrais mentionner en particulier monsieur Jean Hamelin pour l'aide apportée en informatique.

Le personnel de l'atelier de mécanique de l'Université du Québec à Trois-Rivières mérite nos sincères remerciements pour la réalisation de certaines parties de notre montage.

Finalement, je désire souligner toute ma gratitude à mon épouse Simin pour sa patience et son support moral tout au long de mes études.

RESUME

Des mesures simultanées de l'indice de réfraction (n) et de la constante diélectrique (ϵ) ont été réalisées sur des gaz non polaires pour étudier l'avantage comparatif de chaque méthode en vue d'une détermination précise de la densité. Les densités obtenues à partir de la mesure de l'indice de la réfraction et de la mesure de la constante diélectrique concordent entre elles pour le méthane (CH_4) et l'hexafluorure de soufre (SF_6) et rejoignent celles de la littérature. Pour CO_2 , nous obtenons un accord avec les valeurs de la littérature jusqu'au point critique, mais une différence existe au delà de ce point. CH_4 est étudié loin du point critique, alors que CO_2 et SF_6 sont étudiés en état supercritique.

Les facteurs de compressibilités ont été déduits à partir des densités obtenues pour les diverses isothermes. Nous avons aussi déduit les second (B_p) et troisième (C_p) coefficients du viriel de pression. Nos résultats recoupent ceux de la littérature pour le second coefficient du viriel de pression (B_p). Une valeur du troisième coefficient du viriel de pression (C_p) est proposée et comparée à celle de la littérature.

TABLE DES MATIERES

	PAGE
REMERCIEMENTS	ii
RESUME	iv
TABLE DES MATIERES	v
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES TABLEAUX	xiii
INTRODUCTION	1
 CHAPITRE I: THEORIE	
1.1 Les coefficients du viriel de la constante diélectrique et de l'indice de réfraction	6
1.2 Equation d'état	12
1.3 Le point critique	16
Liste des ouvrages cités dans l'introduction et dans le chapitre I	18
 CHAPITRE II: PROCEDURE EXPERIMENTALE	
Introduction	20
2.1 Méthode expérimentale	21
2.1.1 Mesure optique	21
2.1.2 Mesure diélectrique	21
2.2 Déformation de la cellule optique	23
2.2.1 Déformation mécanique	23

2.2.2	Calcul de la déformation thermique	25
2.3	Correction de pression apportée à la mesure de ϵ	26
2.4	Détermination de la densité	26
2.5	Variation du nombre de franges en fonction de la pression au voisinage du point critique	28
	Liste des ouvrages cités dans le chapitre II	30

CHAPITRE III: EQUIPEMENT EXPERIMENTAL

3.1	Description du montage	31
3.2	Description des principaux éléments du montage	33
3.2.1	Interféromètre à laser	33
3.2.1.1	Le laser	34
3.2.1.2	L'interféromètre	34
3.2.2	Cellule optique	36
3.2.3	Cellule diélectrique	38
3.2.4	Pont de capacité à transformateur	41
3.2.5	Bâti de pression de SF_6 et CO_2	43
3.2.6	Mesure des températures dans les cellules	44
3.2.6.1	Température de la cellule optique	44
3.2.6.2	Température de la cellule diélectrique .	44
3.2.7	Enceinte thermostatée	46
3.2.8	Table de granit	46
3.3	Etalonnage du capteur de pression	47
3.4	Le détecteur de fuites	47

3.5	Systèmes de contrôle de la température	49
3.5.1	Cellules optique et diélectrique	49
3.5.2	Tube entre les cellules et le réservoir	50
3.5.3	Enceinte de l'interféromètre de Michelson	50
3.5.4	Pièce	51
3.6	Principaux appareils utilisés durant l'expérience	52
	Liste des ouvrages cités dans le chapitre III	53

CHAPITRE IV: RESULTATS EXPERIMENTAUX

	Introduction	54
4.1	Détermination des coefficients du viriel à partir de l'indice de réfraction et de la constante diélectrique .	55
4.1.1	Equations pour la détermination des coefficients	55
4.1.2	Détermination des premiers coefficients du viriel A_R et A_e	71
4.1.3	Détermination des deuxièmes et troisièmes coefficients B_{LL} , B_{CM} , C_{LL} et C_{CM}	71
4.2	Détermination de la densité	74
4.3	Les deuxième et troisième coefficients du viriel de pression	80
	Liste des ouvrages cités dans le chapitre IV	93

CHAPITRE V: DISCUSSION

5.1	CH_4	96
-----	--------------	----

5.1.1	Coefficients A_R et A_ϵ	96
5.1.2	Coefficients B_{LL} , C_{LL} , B_{CM} et C_{CM}	102
5.1.3	Coefficients B_p et C_p	109
5.2	SF_6 et CO_2	114
5.2.1	Coefficients A_R et A_ϵ	114
5.2.2	Incertitude de mesure sur A_R et A_ϵ	116
5.2.3	Coefficients B_{LL} , C_{LL} , B_{CM} et C_{CM}	117
5.2.4	Coefficients B_p et C_p	118
5.3	Désaccord entre ρ_{CM} et ρ_{LL} de CO_2	128
	Liste des ouvrages cités dans le chapitre V	130
	Conclusion	133
APPENDICE A	Détermination des relations $LL \cdot RT/P = f(P/RT)$ et $CM \cdot RT/P = f(P/RT)$	136
APPENDICE B	Détermination des relations $LL \cdot RT/P = f(LL)$ et $CM \cdot RT/P = f(CM)$	138
APPENDICE C	Valeurs de ϵ et n en fonction de la pression ...	139
APPENDICE D	Valeurs de la littérature utilisées pour calculer les coefficients B_{LL} , C_{LL} , B_{CM} , C_{CM} et la densité	157
APPENDICE E	Texte du programme pour déterminer les relations $LL \cdot RT/P = f(LL)$, $CM \cdot RT/P = f(CM)$ et $Z = f(\rho)$ pour SF_6 , CO_2 et CH_4	159
	Liste des ouvrages cités dans les appendices ...	164

LISTE DES FIGURES

FIGURE		PAGE
1.1	Diagramme d'Andrews	17
2.1	Variation du nombre de franges en fonction de la pression pour SF ₆ à 323,15 K	29
3.1	Schéma du montage pour la mesure simultanée de l'indice de réfraction et de la constante diélectrique	32
3.2	Faisceau à double fréquence à la sortie du laser	35
3.3	Vue de coupe de la cellule optique	37
3.4	Vue de coupe de la cellule diélectrique	39
3.5	Vue d'élévation du couvercle de la cellule diélectrique.	40
3.6	Circuit simplifié du pont de capacité à transformateur	42
3.7	Mesure de la température de la cellule diélectrique avec un thermocouple Cu-Cu+Ni	45
3.8	Dispositif pour l'étalonnage du capteur de pression	48
4.1	Courbes de LL*(RT/P) en fonction de P/RT pour CH ₄ ...	57
4.2	Courbes de CM*(RT/P) en fonction de P/RT pour CH ₄ ...	58
4.3	Courbes de LL*(RT/P) en fonction de P/RT pour SF ₆ ...	59
4.4	Courbes de CM*(RT/P) en fonction de P/RT pour SF ₆ ...	60
4.5	Courbes de LL*(RT/P) en fonction de P/RT pour CO ₂ ...	61
4.6	Courbes de CM*(RT/P) en fonction de P/RT pour CO ₂ ...	62
4.7	Comparaison entre nos valeurs de la relation (4.2) et celles obtenues selon la relation (4.3)	63

FIGURE

PAGE

4.8	Courbes de $LL^*(RT/P)$ en fonction de LL pour CH_4	65
4.9	Courbes de $CM^*(RT/P)$ en fonction de CM pour CH_4	66
4.10	Courbes de $LL^*(RT/P)$ en fonction de LL pour SF_6	67
4.11	Courbes de $CM^*(RT/P)$ en fonction de CM pour SF_6	68
4.12	Courbes de $LL^*(RT/P)$ en fonction de LL pour CO_2	69
4.13	Courbes de $CM^*(RT/P)$ en fonction de CM pour CO_2	70
4.14	Variation en fonction de la pression de la densité calculée à partir de la mesure optique et comparaison avec des valeurs de la littérature pour CH_4	77
4.15	Variation en fonction de la pression de la densité calculée à partir de la mesure optique et comparaison avec des valeurs de la littérature pour SF_6	78
4.16	Variation en fonction de la pression de la densité calculée à partir de la mesure optique et comparaison avec des valeurs de la littérature pour CO_2	79
4.17	Comparaison des ρ_{LL} et ρ_{CM} en fonction de la pression pour CH_4	81
4.18	Comparaison des ρ_{LL} et ρ_{CM} en fonction de la pression pour SF_6	82
4.19	Comparaison des ρ_{LL} et ρ_{CM} en fonction de la pression pour CO_2	83
4.20	Courbes de la compressibilité Z_{LL} en fonction de ρ_{LL} pour CH_4	84
4.21	Courbes de la compressibilité Z_{CM} en fonction de		

FIGURE

PAGE

ρ_{CM} pour CH_4	85
4.22 Courbes de la compressibilité Z_{LL} en fonction de	
ρ_{LL} pour SF_6	86
4.23 Courbes de la compressibilité Z_{CM} en fonction de	
ρ_{CM} pour SF_6	87
4.24 Courbes de la compressibilité Z_{LL} en fonction de	
ρ_{LL} pour CO_2	88
4.25 Courbes de la compressibilité Z_{CM} en fonction de	
ρ_{CM} pour CO_2	89
5.1 Courbes comparatives entre nos valeurs et celles	
de la littérature pour l'équation (4.5) pour CH_4 à	
298,15 K et à 323,15 K	101
5.2 Dispersion anormale et absorption à la résonance	103
5.3 Comparaison entre nos valeurs de B_p et celles de la	
littérature pour CH_4	112
5.4 Comparaison entre nos valeurs de C_p et celles de la	
littérature pour CH_4	113
5.5 Courbes comparatives entre nos valeurs et celles de la	
littérature pour l'équation (4.4) pour CO_2 à	
323,15 K	115
5.6 Comparaison entre nos valeurs de B_p et celles de la	
littérature pour SF_6	124
5.7 Comparaison entre nos valeurs de C_p et celles de la	
littérature pour SF_6	125

FIGURE

PAGE

5.8	Comparaison entre nos valeurs de B_p et celles de la littérature pour CO_2	126
5.9	Comparaison entre nos valeurs de C_p et celle de la littérature pour CO_2	127
5.10	Courbes de $[(\rho_{CM}-\rho_{LL})/\rho_{LL}]100\%$ en fonction de ρ_{LL}	129

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU		PAGE
4.1	Nos valeurs des premiers coefficients du viriel de l'indice de réfraction (A_R) et de la constante diélectrique (A_ϵ)	72
4.2	Nos valeurs des deuxième (B_{LL}) et troisième (C_{LL}) coefficients	75
4.3	Nos valeurs des deuxième (B_{CM}) et troisième (C_{CM}) coefficients	76
4.4	Nos valeurs, calculées à partir de la mesure de l'indice de réfraction, des deuxième (B_{PLL}) et troisième (C_{PLL}) coefficients du viriel de pression	91
4.5	Nos valeurs, calculées à partir de la mesure de la constante diélectrique, des deuxième (B_{PCM}) et troisième (C_{PCM}) coefficients du viriel de pression	92
5.1	Comparaison entre nos valeurs de A_R (cm^3/mol) et celles de la littérature pour $\lambda=633.0$ nm	97
5.2	Comparaison entre nos valeurs de A_ϵ (cm^3/mol) et celles de la littérature	99
5.3	Comparaison entre nos valeurs de B_{LL} (cm^3/mol) et celles de la littérature	105
5.4	Comparaison entre nos valeurs de C_{LL} (cm^3/mol) et celles de la littérature	106

5.5	Comparaison entre nos valeurs de B_{CM} (cm^3/mol) et celles de la littérature	107
5.6	Comparaison entre nos valeurs de C_{CM} (cm^3/mol) et celles de la littérature	108
5.7	Comparaison entre nos valeurs de $-B_p$ (cm^3/mol) et celles de la littérature pour CH_4	110
5.8	Comparaison entre nos valeurs de C_p (cm^6/mol^2) et celles de la littérature pour CH_4	111
5.9	Comparaison entre nos valeurs de $-B_p$ (cm^3/mol) et celles de la littérature pour SF_6	119
5.10	Comparaison entre nos valeurs de C_p (cm^6/mol^2) et celles de la littérature pour SF_6	120
5.11	Comparaison entre nos valeurs de $-B_p$ (cm^3/mol) et celles de la littérature pour CO_2	121
5.12	Comparaison entre nos valeurs de C_p (cm^6/mol^2) et celles de la littérature pour CO_2	122

INTRODUCTION

Nous proposons une étude simultanée de l'indice de réfraction et de la constante diélectriques de gaz non polaires en fonction de la densité. En phase gazeuse, nous allons utiliser le développement du viriel de la fonction de Lorentz-Lorenz (I.1) ([1], [2]) pour suivre l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la densité ρ :

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\rho} = A_R + B_R \rho + C_R \rho^2 + \dots \quad (\text{I.1})$$

où R_m est la fonction de réfractivité et les A_R , B_R , C_R sont respectivement le premier, le deuxième et le troisième coefficient du viriel de l'indice de réfraction. Ces coefficients sont indépendents de la densité et ne dépendent que de la fréquence ([3-7]) et éventuellement de la température [8]. Le premier coefficient A_R est associé à l'interaction d'une molécule isolée avec le champ externe appliqué. Le deuxième coefficient B_R représente la contribution de l'interaction entre les paires de molécules. Quant à C_R , il mesure l'interaction entre les triplets de molécules. Dans le cas de la constante diélectrique, l'analogue de l'équation (I.1) est la fonction de Clausius-Mossotti (I.2) ([9], [10]):

$$P_m = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{1}{\rho} = A_\epsilon + B_\epsilon \rho + C_\epsilon \rho^2 + \dots \quad (\text{I.2})$$

où P_m est la fonction de polarisabilité et les A_ϵ , B_ϵ , C_ϵ sont respectivement le premier, le deuxième et le troisième coefficient du viriel de la constante diélectrique. A_ϵ représente l'interaction

d'une molécule avec le champ externe, B_ϵ est dû aux interactions entre deux molécules et C_ϵ représente les interactions entre trois molécules.

En combinant la relation (I.1) avec la relation entre la pression (P) et la densité (ρ) d'un gaz

$$\frac{P}{RT\rho} = 1 + B_p(T)\rho + C_p(T)\rho^2 + \dots \quad (\text{I.3})$$

nous obtenons (voir les appendices A et B):

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{RT}{P} = A_R + (B_R - A_R B_P) \frac{P}{RT} + (C_R - 2B_P(B_R - A_R B_P) - A_R C_P) \left(\frac{P}{RT}\right)^2 + \dots \quad (\text{I.4})$$

où R est la constante universelle des gaz parfaits, B_p et C_p sont respectivement les deuxième et troisième coefficients du viriel de pression.

Une relation similaire peut être développée pour la constante diélectrique. En combinant la relation (I.2) avec la relation (I.3), nous avons:

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{RT}{P} = A_\epsilon + (B_\epsilon - A_\epsilon B_P) \frac{P}{RT} + (C_\epsilon - 2B_P(B_\epsilon - A_\epsilon B_P) - A_\epsilon C_P) \left(\frac{P}{RT}\right)^2 + \dots \quad (\text{I.5})$$

Evidemment, l'utilisation de l'une de ces deux relations nécessite la connaissance de la pression avec une bonne précision, ainsi qu'une bonne stabilisation de la température. La détermination du premier coefficient A_R ou A_ϵ se fait à basse

pression, dans la zone linéaire de la courbe des équations (I.4) ou (I.5). Les autres coefficients B_R et C_R ou B_ϵ et C_ϵ sont mesurés indépendamment à partir de la méthode différentielle mise au point par Orcutt et Cole [11] pour la mesure de B_ϵ et C_ϵ et adaptée par Buckingham et Graham [12] et Bose et St-Arnaud [13] pour la mesure de B_R et C_R . A partir d'un paramétrage polynomial, on peut ensuite déduire la valeur de B_p ou C_p .

Le développement du viriel des fonctions Lorentz-Lorenz ou Clausius-Mossotti n'est faisable que dans l'état gazeux. Un tel développement est impossible pour l'état liquide parce qu'il y a singularité de la pression durant la phase condensée. En conséquence, il devient très intéressant d'étudier les paramètres physiques près du point critique où le gaz atteint la densité du liquide sans toutefois passé par la phase condensée. Un autre intérêt d'une étude en état supercritique est qu'au voisinage de la densité critique, une très faible variation de pression entraîne une très forte variation de densité. Puisque la constante diélectrique et l'indice de réfraction sont proportionnels à la densité, ils présentent un meilleur moyen pour la mesure de la densité comparativement à d'autres méthodes.

Il existe un bon nombre de travaux de grande précision sur les équations d'état dont certains recouvrent les conditions supercritiques. Citons ici les plus récentes pour SF_6 : Oda et al. [14], Biswas et al. [15] et Mollerup [16]. Pour CO_2 , nous avons

celles de Mallu et al.[17] et de Holste al.[18]. De ce fait, on dispose d'un certain choix concernant les coefficients du viriel de pression B_p et C_p qui ne dépendent que de la température. Cependant la trop grande sensibilité de la densité à la pression peut être une source d'erreur importante. Pour éviter cette difficulté, Balzarini et Palffy [19] ont mesuré A_R au point critique du SF_6 mais en déterminant directement la densité par la mesure du poids.

Pour notre part, nous mesurons simultanément ϵ et n en fonction de P sur plusieurs isothermes de sorte que, de l'une ou l'autre des mesures nous pouvons déduire la densité. C'est ainsi qu'à partir des équations (I.1) et (I.2), on peut obtenir, suite à trois approximations, les relations suivantes:

$$\rho_{LL} = \frac{1}{A_R} LL - \frac{B_R}{A_R^3} LL^2 + \frac{2B_R^2 - A_R C_R}{A_R^5} LL^3 + \dots \quad (I.6)$$

$$\rho_{CM} = \frac{1}{A_\epsilon} CM - \frac{B_\epsilon}{A_\epsilon^3} CM^2 + \frac{2B_\epsilon^2 - A_\epsilon C_\epsilon}{A_\epsilon^5} CM^3 + \dots \quad (I.7)$$

où $LL = (n^2 - 1) / (n^2 + 2)$ et $CM = (\epsilon - 1) / (\epsilon + 2)$. Les indices LL et CM sont adjoints aux densités pour signifier que l'une est déduite de la mesure optique et l'autre de la mesure diélectrique.

Dans la présente étude, nous présentons nos résultats de mesures simultanées de ϵ et de n pour trois gaz non polaires caractérisés par des moments multipolaires différents (quadrupolaire pour CO_2 , octupolaire pour CH_4 et hexadecapolaire

pour SF_6). La pression maximal atteinte est d'environ 25 MPa. CH_4 , mesuré à 289,15 K, 298,15 K et 323,15 K ($T_c=191,05$ K et $P_c=4,64$ MPa [20]), demeure à l'état gazeux et servira de test à notre méthode pour justifier de la transposition supercritique sur SF_6 mesuré à 323,15 K, 333,15 K et 348,15 K ($T_c=318,70$ K et $P_c=3,75$ MPa [20]) et sur CO_2 mesuré à 308,15 K, 313,15 K et 323,15 K ($T_c=304,15$ K et $P_c=7,39$ MPa [20]). A notre connaissance, c'est la première fois que l'on mesure simultanément l'indice de réfraction et la constante diélectrique d'un fluide.

Le présent travail comprend 5 chapitres. Dans le premier chapitre nous présentons la théorie classique sur A_e et A_R et la théorie sur B_p et C_p . Dans le deuxième chapitre, nous exposons la procédure expérimentale pour laquelle nous décrivons le principe de l'expérience. Le troisième chapitre explique les diverses composantes de notre montage. Les résultats obtenus ainsi qu'une discussion générale font respectivement l'objet des quatrième et cinquième chapitres.

CHAPITRE I

THEORIE

1.1 LES COEFFICIENTS DU VIRIEL DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE ET DE L'INDICE DE REFRACTION

Pour un gaz, il est possible [21] d'exprimer la constante diélectrique sous la forme d'une série de puissance de la densité molaire ρ . On obtient ainsi l'équation de Clausius et Mossotti dans sa forme virielle:

$$P_m = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{1}{\rho} = A_\epsilon + B_\epsilon \rho + C_\epsilon \rho^2 + \dots \quad (1.1)$$

où A_ϵ , B_ϵ et C_ϵ ont déjà été définis dans l'introduction.

Buckingham et Pople [22] ont déduit les premier et deuxième coefficients du viriel de la constante diélectrique à partir de la mécanique statistique classique.

Pour un milieu diélectrique homogène et isotrope, la polarisation \underline{P} sera donnée par:

$$4\pi \underline{P} = (\epsilon - 1) \underline{E} \quad (1.2)$$

où ϵ est la constante diélectrique du milieu et \underline{E} est la champ électrique macroscopique moyen à l'intérieur du diélectrique. Dans le cas d'un champ externe uniforme \underline{E}_0 agissant sur une molécule de

forme sphérique, \underline{E} vaut [21]:

$$\underline{E} = \left(\frac{3}{\epsilon+2} \right) \underline{E}_0 \quad (1.3)$$

En combinant (1.2) et (1.3), nous avons la relation entre la polarisation du diélectrique et le champ externe:

$$\underline{P} = \left(\frac{3}{4\pi} \right) \left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \right) \underline{E}_0 \quad (1.4)$$

Considérons maintenant un ensemble de N_A molécules (N_A est le nombre d'Avogadro) dans un champ externe \underline{E}_0 . De (1.4), le moment dipolaire macroscopique est donné par:

$$\underline{M}(\underline{E}_0) = \underline{P}V_m = \left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \right) V_m \left(\frac{3}{4\pi} \right) \underline{E}_0 \quad (1.5)$$

où V_m est le volume molaire. Le terme $[(\epsilon-1)/(\epsilon+2)]V_m$ est la fonction de Clausius-Mossotti. Celle-ci est donc donnée par la composante, suivant l'axe de \underline{E}_0 , du moment dipolaire total moyen $\langle \underline{M}(\underline{E}_0) \rangle$ lorsque \underline{E}_0 tend vers zéro:

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} V_m = \frac{4\pi}{3} \lim_{E_0 \rightarrow 0} \left\langle \frac{\underline{M}(\underline{E}_0)}{E_0} \right\rangle = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\partial \langle \underline{M}(\underline{E}_0) \rangle}{\partial E_0} \right)_{E_0=0} \quad (1.6)$$

où le signe $\langle \rangle$ indique la moyenne statistique.

En mécanique statistique, la moyenne du moment dipolaire macroscopique est donnée par [21]:

$$\langle \underline{M}(\underline{E}_0) \rangle = \frac{\int [\underline{M}(\tau, \underline{E}_0) \cdot \underline{e}] \exp \{ -[U - \underline{M}(\tau, \underline{E}_0) \cdot \underline{E}_0] / kT \} d\tau}{\int \exp \{ -[U - \underline{M}(\tau, \underline{E}_0) \cdot \underline{E}_0] / kT \} d\tau} \quad (1.7)$$

où $\underline{M}(\tau, \underline{E}_0)$ est le moment dipolaire instantané de l'échantillon inclus dans les coordonnées moléculaires τ ; U est l'énergie potentielle due aux forces intermoléculaires; \underline{e} est un vecteur unitaire dans la direction de \underline{E}_0 ; k est la constante de Boltzmann et T est la température absolue.

Si on effectue la dérivée partielle du moment dipolaire macroscopique par rapport à E_0 lorsque $E_0 \rightarrow 0$, on obtient [23]:

$$\left\langle \frac{\partial \underline{M}(\underline{E}_0)}{\partial \underline{E}_0} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial \underline{M}}{\partial \underline{E}_0} \cdot \underline{e} \right\rangle + \frac{1}{3} kT \langle \underline{M}^2 \rangle \quad (1.8)$$

Le premier terme du membre de droite représente l'effet du champ externe qui polarise les molécules. Le second terme représente quant à lui, l'effet statistique des dipôles permanents et induits qui tendent à s'aligner dans la direction du champ externe tout en recherchant la position d'énergie la plus basse.

Le moment dipolaire total de l'ensemble des N_A molécules est la somme des moments de chaque molécule:

$$\underline{M} = \sum_{i=1}^{N_A} \underline{\mu}_i \quad (1.9)$$

L'équation (1.6) devient alors [24]:

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} V_m = \frac{4\pi N_A}{3} \left[\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial E_0} \right)_{E_0=0} \cdot \underline{e} \right] + \frac{1}{3kT} \sum_{i=1}^{N_A} \langle \underline{\mu}_1 \cdot \underline{\mu}_i \rangle \quad (1.10)$$

On peut écrire la fonction Clausius-Mossotti en série de puissance inverse du volume molaire V_m ($V_m=1/\rho$):

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} V_m = A_\epsilon + \frac{B_\epsilon}{V_m} + \frac{C_\epsilon}{V_m^2} + \dots \quad (1.11)$$

De cette série de puissance, on déduit la définition des coefficients [25]:

$$A_\epsilon = \lim_{V_m \rightarrow \infty} \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} V_m \quad (1.12)$$

$$B_\epsilon = \lim_{V_m \rightarrow \infty} V_m \left[\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} V_m - A_\epsilon \right] \quad (1.13)$$

De l'équation (1.10), nous avons l'expression de $[(\epsilon-1)/(\epsilon+2)]V_m$. Le premier coefficient (A_ϵ) est calculé en évaluant le membre de droite de (1.12) pour un gaz dilué ($V_m \rightarrow \infty$). Pour un tel gaz, on peut négliger toutes les interactions entre les molécules et on obtient:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial E_0} \right)_{E_0=0} \cdot \underline{e} = \alpha_0 \quad (1.14)$$

où α_0 est la polarisabilité totale d'une molécule isolée. S'il n'y a pas d'interaction:

$$\sum_{i=1}^{N_A} \langle \underline{\mu}_1 \cdot \underline{\mu}_i \rangle = N_A \mu_0^2 \quad (1.15)$$

où μ_0 est le moment dipolaire permanent d'une molécule isolée.

De la définition de A_ϵ et des équations (1.10), (1.14) et (1.15), on obtient:

$$A_\epsilon = \frac{4\pi N_A}{3} \left(\alpha_0 + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right) \quad (1.16)$$

Si la molécule ne possède pas de moment dipolaire permanent, comme les molécules étudiées ici, nous avons $\mu_0=0$. L'expression de A_ϵ devient:

$$A_\epsilon = \frac{4\pi N_A}{3} \alpha_0 \quad (1.17)$$

Si maintenant, on part de l'équation de Lorentz-Lorenz au lieu de l'équation de Clausius-Mossotti en faisant les mêmes développements, on obtient pour A_R une expression similaire à A_ϵ [26]:

$$A_R = \frac{4\pi N}{3} \alpha_e \quad (1.18)$$

où α_e est la polarisabilité électronique.

L'expression de B_ϵ est obtenue en plaçant dans l'équation (1.13) les équations (1.10) et (1.16):

$$B_\epsilon = \lim_{V_m \rightarrow \infty} \frac{4\pi N_A V_m}{3} \left\{ \left[\left\langle \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial E_0} \right)_{E_0=0} \cdot \underline{e} \right\rangle - \alpha_0 \right] + \frac{1}{3kT} \left[\sum_{i=1}^{N_A} \left\langle \underline{\mu}_1 \cdot \underline{\mu}_i \right\rangle - \mu_0^2 \right] \right\} \quad (1.19)$$

Si V_m est grand, la probabilité qu'une autre molécule que la molécule de référence ait ses coordonnées de translation et de rotation τ_i dans un domaine $d\tau_i$ autour de la molécule 1 est donnée

par:

$$(\Omega V_m)^{-1} \exp(-U_{1i}/kT) d\tau_i \quad (1.20)$$

où U_{1i} est le potentiel intermoléculaire et $\Omega V_m = \int d\tau_i$ tel que Ω est l'intégrale sur les coordonnées angulaires. La probabilité qu'une troisième molécule soit présente est proportionnelle à V_m^{-2} et elle ne contribue pas à B_ϵ . En sommant (1.19) sur les probabilités que les molécules 2, ... N soient près de la molécule 1 on obtient [24]:

$$B_\epsilon = \frac{4\pi N^2}{3\Omega} \int \left\{ \left[\frac{1}{2} \frac{\partial (\underline{\mu}_1 + \underline{\mu}_2)}{\partial E_0} \cdot \underline{e} - \alpha_0 \right] + \frac{1}{3kT} \left[\frac{1}{2} (\underline{\mu}_1 + \underline{\mu}_2)^2 - \mu_0^2 \right] \right\} \exp\left\{-\frac{U_{12}}{kT}\right\} d\tau_2 \quad (1.21)$$

Cette équation comporte deux parties. La première, appelée B_R , est donnée par:

$$B_R = \frac{4\pi N^2}{3\Omega} \int \left[\frac{1}{2} \frac{\partial (\underline{\mu}_1 + \underline{\mu}_2)}{\partial E_0} \cdot \underline{e} - \alpha_0 \right] \exp\left\{-\frac{U_{12}}{kT}\right\} d\tau_2 \quad (1.22)$$

B_R rend compte de l'interaction entre les moments dipolaires induits par le champ externe.

La deuxième, appelée B_{OR} , existe seulement si une paire de molécules en interaction possède un moment dipolaire résultant en l'absence de tout champ externe. En effet, dans une paire de molécules, les moments multipolaires de l'une peuvent induire des moment dipolaires dans l'autre et l'orientation de ces derniers dans la direction du champ externe \underline{E}_0 provoque des interactions représentées par:

$$B_{OR} = \frac{4\pi N^2}{3\Omega} \int \frac{1}{3kT} \left[\frac{1}{2} (\underline{\mu}_1 + \underline{\mu}_2)^2 - \mu_0^2 \right] \exp \left\{ -\frac{U_{12}}{kT} \right\} d\tau_2 \quad (1.23)$$

1.2 EQUATION D'ETAT

L'équation d'état d'un gaz peut se développer en série de puissance de la densité molaire:

$$\frac{P}{RT} = \rho + B_p(T) \rho^2 + C_p(T) \rho^3 + \dots \quad (1.24)$$

où P est la pression; B_p et C_p sont respectivement les deuxième et troisième coefficients du viriel de pression. En général, ils dépendent de la température et de la force intermoléculaire. Lorsque $T > T_c$, où T_c est la température critique, l'équation converge pour tout ρ [27]. Pour $T < T_c$, elle converge avant d'atteindre la densité de condensation.

On déduira B_p et C_p de la mécanique statistique. On sait [28] que la fonction de partition d'un système grand canonique est ici la plus convenable. Soit la fonction $\Gamma(\gamma, V, T)$:

$$\Gamma(\gamma, V, T) = e^{\frac{PV}{RT}} = \sum_N Q(N, V, T) \gamma^N \quad (1.25)$$

où Q est la fonction de partition du système canonique, V est le volume du système, $\gamma = e^{\mu/RT}$ et μ est le potentiel chimique.

En supposant $h = Q(1, V, T) \gamma / V$, on trouve que $h \rightarrow 0$ lorsque

$\rho \rightarrow 0$. Pour simplifier la notation, on définit $H_N(V, T)$ par la relation:

$$H_N(V, T) = N! \frac{Q(N, V, T) V^N}{Q(1, V, T)^N} \quad (1.26)$$

Si on introduit h et H_N dans l'équation (1.25) on obtient [28]:

$$\Gamma(\gamma, V, T) = e^{\frac{PV}{RT}} = 1 + \sum_{N \geq 1} \frac{H_N(V, T)}{N!} h^N \quad (1.27)$$

Si on exprime maintenant l'équation (1.27) sous forme logarithmique, on a:

$$\frac{P}{RT} = \sum_{j \geq 1} b_j(T) h^j \quad (1.28)$$

$$\text{où } 1! V b_1 = H_1 = V, \quad b_1 = 1 \quad (1.29)$$

$$2! V b_2 = H_2 - H_1^2 \quad (1.30)$$

$$3! V b_3 = H_3 - 3H_1 H_2 + 2H_1^3 \quad (1.31)$$

.....

Dans un système grand canonique, on a [28]:

$$\bar{N} = RT \left(\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial \mu} \right)_{V, T} = h \left(\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial h} \right)_{V, T} \quad (1.32)$$

On obtient alors la densité:

$$\rho = \frac{\bar{N}}{V} = h \left(\frac{\partial \left(\frac{P}{RT} \right)}{\partial h} \right)_T \quad (1.33)$$

Si dans l'équation (1.33) on remplace P/RT par son expression donnée en (1.28), on obtient:

$$\rho = \sum_{j \geq 1} b_j(T) h^j \quad (1.34)$$

On inverse cette série pour obtenir h sous la forme d'une puissance de la densité:

$$h = \rho + a_2 \rho^2 + a_3 \rho^3 + \dots \quad (1.35)$$

$$\text{où} \quad a_2 = -2b_2 \quad (1.36)$$

$$a_3 = -3b_3 - 4a_2 b_2 = -3b_3 + 8b_2^2 \quad (1.37)$$

.....

Si on insère l'équation (1.35) dans l'équation (1.28), on obtient:

$$\frac{P}{RT} = \rho + B_P(T) \rho^2 + C_P(T) \rho^3 + \dots \quad (1.38)$$

$$\text{où} \quad B_P(T) = -b_2 \quad (1.39)$$

$$C_P(T) = 4(b_2)^2 - 2b_3 \quad (1.40)$$

.....

On trouve [28] que H_N est justement la configuration intégrale. On a:

$$H_1 = \int_V dr_1 = V \quad (1.41)$$

$$H_2 = \iint_V e^{-\frac{U(r_{12})}{RT}} dr_1 dr_2 \quad (1.42)$$

$$H_3 = \iiint_V e^{-\frac{[U(r_{12}) + U(r_{13}) + U(r_{23})]}{RT}} dr_1 dr_2 dr_3 \quad (1.43)$$

où $dr=dx dy dz$, $r_{12}=|r_2-r_1|$ et $U(r_{ij})$ est le potentiel intermoléculaire fonction de la distance et des orientations relatives de la paire des molécules.

Des équations (1.29), (1.30), (1.31), (1.39), (1.40), (1.41), (1.42) et (1.43), les deuxième et troisième coefficients du viriel de pression sont donnés par [28]:

$$B_p(T) = -\frac{1}{2} \int_0^{\infty} \left[e^{-\frac{U(r)}{RT}} - 1 \right] dr_{12} \quad (1.44)$$

$$C_p(T) = -\frac{1}{3V} \iiint_V (x_{12}-1) (x_{13}-1) (x_{23}-1) dr_1 dr_2 dr_3 \quad (1.45)$$

où

$$x_{ij} = e^{\frac{-U(r_{ij})}{RT}} \quad (1.46)$$

De l'équation (1.24), on sait [27] que $B_p(T)$ est négatif ($P/pRT < 1$) à basse température et est positif à haute température. Dans le premier cas, la contribution dominante dans l'intégrale (1.44) pour $B_p(T)$ vient de la région où $U(r_{12}) < 0$, alors $\{1 - \exp(-U(r_{12})/RT)\} < 0$. A haute température, les collisions typiques sont plus énergiques et la contribution importante pour $B_p(T)$ vient de la région de petit r , où $\{1 - \exp(-U(r_{12})/RT)\} > 0$.

1.3 LE POINT CRITIQUE

Le diagramme PV, où l'on trace les lignes à température constante dites isothermes, s'appelle le diagramme d'Andrews (fig.1.1) [29]. Aux hautes températures, l'aspect des isothermes rappelle celui des gaz parfaits. Aux basses températures, il n'en est plus de même et les isothermes présentent des discontinuités de pente avec un palier horizontal qui traduit le phénomène de la liquéfaction. Si on comprime le gaz à température constante T_1 , on voit, une certaine pression P_1 étant atteinte en A où le volume est V_2 , apparaître une goutte de liquide et tant que ce liquide est en présence de la vapeur, toute tentative de diminuer le volume se traduit par la liquéfaction d'une nouvelle quantité de vapeur jusqu'à ce que tout le fluide soit passé à l'état liquide en B où le volume est alors V_1 .

La température critique constitue un cas limite: l'isotherme T_c ne présente pas de palier, mais un point d'inflexion à tangente horizontale: le point critique. Les coordonnées (V_c , P_c) de ce point sont le volume et la pression critiques.

La température qui est légèrement supérieure à T_c est une température supercritique. Si on comprime le gaz à température supercritique comme à T_3 , il atteindra la densité liquide sans changement de phase.

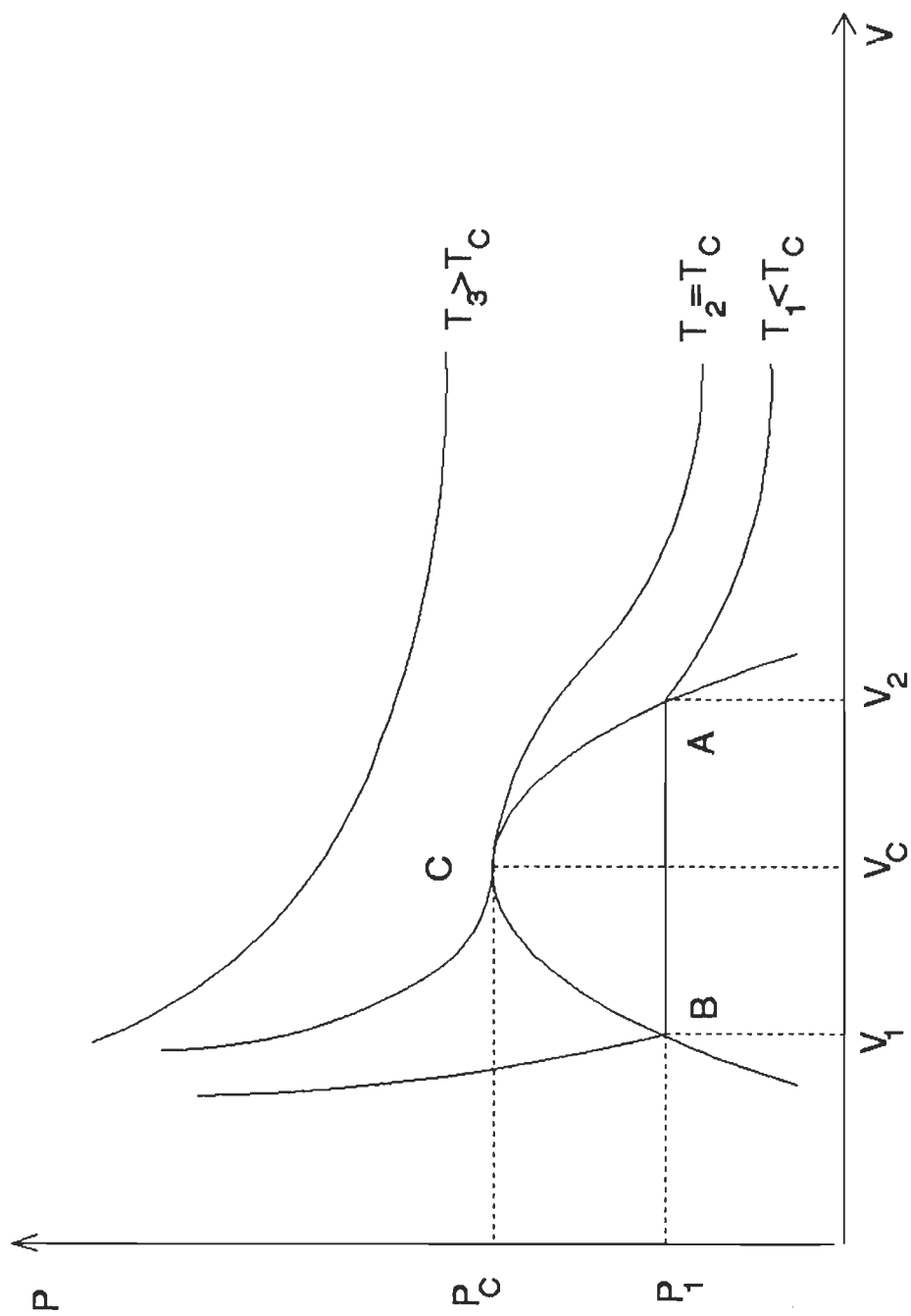


FIGURE 1.1: Diagramme d'Andrews .

**LISTE DES OUVRAGES CITES DANS L'INTRODUCTION ET DANS LE
CHAPITRE I**

- 1.- J.A. Lorentz, Wiedem Ann., **9**, 641(1880).
- 2.- L. Lorenz, Wiedem Ann., **11**, 70(1880).
- 3.- A. Michels, H. Lebesque, L. Lebesque et S.R. deGroot, Physica, **13**, 337(1947).
- 4.- A. Michels, A. Botzen et S.R. deGroot, Physica, **13**, 343(1947).
- 5.- A. Michels et A. Botzen, Physica, **15**, 769(1949).
- 6.- R. C. Burns, C. Graham et A.R.M. Weller, Mol. Phys., **59**, 41(1986).
- 7.- G. Montixi, R. Coulon et R. Occelli, Can. J. Phys., **61**, 473(1983).
- 8.- D.E. Diller, J. Chem. Phys., **49**, 3096(1968).
- 9.- R. Clausius, 'Die Mechanische Wärmtheorie', Vol II, Braunschwerch (1879).
- 10.- P.F. Mossotti, Bibl. Univ. Modena, **6**, 193(1847).
- 11.- R.H. Orcutt et R.H. Cole, Physica, **31**, 1779(1965).
- 12.- A.D. Buckingham et C. Graham, Proc. R. Soc., London Ser. A, **336**, 275(1974).
- 13.- T.K. Bose et J.M. St-Arnaud, J. Chem. Phys., **45**, 4854(1976).
- 14.- A. Oda, M. Uematsu et K. Watanabe, Bulletin of the JSME, **26**, 1590(1983).
- 15.- S.N. Biswas, N.J. Trappeniers et J.H.B. Hoogland, Physica, **126A**, 384(1984).

- 16.- J. Mollerup, J. Chem. Eng. Data, **30**, 21(1985).
- 17.- B.V. Mallu, G. Natarajan et D.S. Viswanath, J. Chem. Thermodynamics, **19**, 549(1987).
- 18.- J.C. Holste, K.R. Hall, P.T. Eubank, G. Esper, M.Q. Watson, W. Warowny, D.M. Bailey, J.G. Young et M.T. Bellomy, J. Chem. Thermodynamics, **19**, 1233(1987).
- 19.- D. Balzarini et P. Palffy, Can. J. Phys., **52**, 2007(1974).
- 20.- W. Braker et A.L. Mossman, 'Matheson Gas Data Book', 7th edition, Matheson Gas Products (1971).
- 21.- N.E. Hill, W.E. Vaughan, A.H. Price et M. Davies, 'Dielectric Properties et Molecular Behaviour', Van Nostrand-Reinhold, London(1969).
- 22.- A.D. Buckingham et J.A. Pople, Trans. Faraday Soc., **51**, 1029 (1955).
- 23.- J. Huot, Thèse de doctorat en physique, Université Laval (1990).
- 24.- T.K. Bose, J. Mol. Liquids, **36**, 219(1987).
- 25.- C.J.F. Böttcher, 'Theory of Electric Polarization', Vol 1, Elsevier, Amsterdam(1973).
- 26.- A.D. Buckingham, Trans Faraday Soc., **52**, 747(1956).
- 27.- N. Davidson, 'Statistical Mechanics', McGraw-Hill, New-York (1962).
- 28.- Terrell L. Hill, 'An Introduction to Statistical Thermodynamics', Addison-Wesley, London(1962).
- 29.- Y. Rocard, 'Thermodynamique', Masson, Paris(1967).

CHAPITRE II

PROCEDURE EXPERIMENTALE

INTRODUCTION

Nous avons mesuré simultanément l'indice de réfraction et la constante diélectrique en fonction de la pression pour diverses températures. Pour les mesures de l'indice de réfraction, nous avons utilisé un interféromètre de Michelson associé à un laser He-Ne stabilisé. Pour celles de la constante diélectrique, nous avons employé un pont de capacité à transformateur opérant à une fréquence de 1 kHz.

Dans les lignes qui suivent, nous discutons d'abord des méthodes expérimentales. Par la suite nous présenterons comment nous avons tenu compte des déformations mécaniques et thermiques de la cellule optique et des effets de la pression sur la capacité géométrique de la cellule diélectrique. Nous présenterons les déterminations de la densité à partir de nos mesures de l'indice de réfraction ou de la constante diélectrique. Nous terminerons en discutant du phénomène de la variation du nombre de franges en fonction de la pression au voisinage du point critique.

2.1 METHODE EXPERIMENTALE

2.1.1 MESURE OPTIQUE

Pour obtenir l'indice de réfraction du gaz étudié, nous plaçons la cellule optique dans l'un des bras de l'interféromètre de Michelson. Cette cellule optique est reliée au réservoir qui fournit le gaz (voir figure 3.1 dans le chapitre III). La variation de pression dans la cellule optique entraîne alors une modification de la densité du gaz et donne lieu à un changement dans le chemin optique du faisceau laser. L'indice de réfraction en fonction de la pression se calcule selon la relation suivante:

$$n - 1 = \frac{\Delta K}{(l_0 + 2D_m + D_t)} \frac{\lambda}{4} \quad (2.1)$$

où $\Delta K = K - K_0$, K est le nombre de franges observé à la pression P et K_0 sous vide, λ ($\lambda = 633.0$ nm sous vide) est la longueur d'onde du laser He-Ne utilisé, l_0 est la longueur de la cellule optique à vide et à température ambiante, D_m est sa déformation mécanique mesurée ([1] et [2]) en fonction de la pression et D_t est sa déformation thermique calculée pour les diverses isothermes.

2.1.2 MESURE DIELECTRIQUE

Pour la détermination de la constante diélectrique, nous

relions le condensateur inséré dans la cellule diélectrique à un pont de capacité à transformateur. La valeur de la capacité à la pression P est corrigée pour tenir compte de la déformation sous pression des plaques du condensateur. La constante diélectrique ϵ est alors calculée selon l'équation suivante:

$$\epsilon = \frac{C}{C_0} \quad (2.2)$$

où C_0 est la capacité électrique sous vide du condensateur dans la cellule diélectrique et la valeur C représente la capacité électrique du même condensateur dans un diélectrique à la pression P . C et C_0 sont mesurés avec le pont de capacité à transformateur. Dans nos conditions expérimentales, la précision sur ϵ est de l'ordre de 10^{-5} . Le capteur de pression au quartz (modèle 740-6K de Paroscientific) placé très près des deux cellules mesure la pression avec une précision de 10^{-4} (figure 3.1).

La première étape de l'expérience consiste à mesurer les références C_0 et K_0 à la température retenue. Pour ce faire, les deux cellules sont maintenues sous vide à l'aide d'une pompe mécanique jusqu'à ce que l'indication K_0 du compteur de franges d'interférence soit stable ($\pm\lambda/4$) ainsi que la capacité à vide C_0 ($\pm 5 \times 10^{-6}$ pf). A la deuxième étape, on procède au remplissage des cellules en y faisant pénétrer le gaz à étudier très lentement. Ce remplissage lent est requis d'une part pour que le défilement du compte de franges soit enregistré correctement et d'autre part pour réduire au minimum les fluctuations de température dues à l'effet

Joule-Thompson. Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, on note pour chaque pression, les données K pour le nombre de franges et C pour la capacité. Connaissant K et C , on peut calculer les valeurs de n et ϵ à l'aide des équations (2.1) et (2.2). On peut alors déterminer les densités à partir des relations de $(n^2-1)/(n^2+2)$ ou $(\epsilon-1)/(\epsilon+2)$ (voir le paragraphe 2.4). Finalement, à l'aide de l'équation d'état (1.23) un paramétrage polynomial sur nos points expérimentaux à chaque température permet la détermination des deuxième et troisième coefficients du viriel de pression $B_p(T)$ et $C_p(T)$.

2.2 DEFORMATION DE LA CELLULE OPTIQUE

La cellule optique est soumise à deux types de déformation: une déformation mécanique sous l'effet de la pression et une déformation thermique associée à l'écart entre la température ambiante et celle de mesure.

2.2.1 DEFORMATION MECANIQUE

Notre cellule optique est celle qui fut utilisée par St-Arnaud et Bose et Guerfi et St-Arnaud ([1] et [2]). En conséquence,

nous avons retenu leur relation pour calculer la déformation mécanique en fonction de la pression. Cette relation est obtenue suite à des mesures à l'aide de l'interféromètre à laser de la déformation de la cellule en fonction de la pression. La procédure est la suivante: une mince couche d'aluminium fut vaporisée sur la face externe de la fenêtre placée du côté du laser. Ainsi cette face devient un miroir de première surface et constitue un des bras de l'interferomètre à laser. En appliquant la pression dans la cellule optique, le parcours optique varie en fonction de la pression à cause de la déformation de la fenêtre optique et de l'élongation du corps de la cellule optique. La variation de parcours optique est mesurée en supposant que les deux fenêtres optiques identiques ont la même déformation et que le corps de la cellule optique se déforme d'une manière symétrique par rapport à la médiane verticale à la cellule optique. La mesure (D_m) sera doublée pour tenir compte de la déformation mécanique réelle (voir l'équation 2.1). Suite à ces mesures, St-Arnaud et Bose [1] et Guerfi et St-Arnaud [2] utilisent la méthode des moindres carrés pour déterminer le polynôme donnant la déformation (D_m) en fonction de la pression:

$$D_m(P) = 0,51 \times 10^{-4} + 0,724 \times 10^{-4}P - 0,506 \times 10^{-6}P^2 + 0,281 \times 10^{-8}P^3 + 0,58 \times 10^{-11}P^4 \quad (2.3)$$

où P est la pression (MPa) et D_m est la déformation mécanique (cm).

2.2.2 CALCUL DE LA DEFORMATION THERMIQUE

Ce type de déformation concerne la dilatation du corps de la cellule optique et des fenêtres en fonction de la température. Cette déformation agit directement sur le parcours optique.

Nous calculons les déformations thermiques à l'aide de l'équation suivante:

$$l(T) = l_r(1 + \beta \Delta T) \quad (2.4)$$

où $\Delta T = T_m - T_r$ représente la différence entre la température de mesure " T_m " et celle de référence " T_r ", " $l(T)$ " et " l_r " étant respectivement la longueur de la cellule ou l'épaisseur des fenêtres à T_m et à T_r . " β " est le coefficient de dilatation thermique de l'acier inoxydable de notre cellule optique ou du saphir formant les fenêtres.

Le longueur de la cellule optique et l'épaisseur des fenêtres sont respectivement de $1,1676 \pm 0,0005$ cm et $1,2530 \pm 0,0005$ cm [2] à la température de référence ($294,6 \pm 0,5$ K). Le coefficient de dilatation thermique [3] de l'acier inoxydable de type S.S.440 est de $10,1 \times 10^{-6}$ cm/cm-K et celui du saphir (fenêtres optiques) est de $6,66 \times 10^{-6}$ cm/cm-K. La dilatation thermique totale de la cellule optique D_t sera calculée de la façon suivant:

$$D_t = D_c - 2D_f \quad (2.5)$$

où D_c représente la dilatation thermique du corps de la cellule

optique et D_f celle d'une fenêtre optique. La valeur négative associée aux fenêtres vient du fait que le parcours optique entre les deux fenêtres diminue puisque l'épaisseur des fenêtres augmente en fonction de l'accroissement de température.

2.3 CORRECTION DE PRESSION APPORTEE A LA MESURE DE ϵ

Lorsque la cellule diélectrique est remplie de gaz sous pression, la capacité géométrique change. Le changement de la capacité géométrique du condensateur en fonction de la pression est donné [4] par:

$$C_g(P) = C_g(0) (1 - \theta P) \quad (2.6)$$

où $C_g(P)$ est la capacité géométrique à la pression P , $C_g(0)$ est la capacité géométrique à vide et θ est le facteur de compressibilité du métal des plaques du condensateur. Pour le cuivre avec lequel sont fabriqués les plaques du condensateur, on a $\theta = 2,4 \times 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$ [5]. A la pression P , l'équation (2.2) devient:

$$\epsilon = \frac{C}{C_g(P)} = \frac{C}{C_0 (1 - \theta P)} \quad (2.7)$$

2.4 DETERMINATION DE LA DENSITE

On a déjà vu dans le chapitre précédent qu'on pouvait

développer l'expression de Lorentz-Lorenz en fonction de la densité molaire ρ :

$$LL = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = A_R \rho + B_R \rho^2 + C_R \rho^3 + \dots \quad (2.8)$$

De la relation (2.8), on déduit la première approximation de la densité qui est donnée par:

$$\rho_1 = LL / A_R \quad (2.9)$$

La seconde approximation de la densité est aussi obtenue de la relation (2.8). On a:

$$\rho_2 = \frac{LL}{A_R} - \frac{B_R}{A_R} \left(\frac{LL}{A_R} \right)^2 \quad (2.10)$$

Finalement, la troisième approximation conduit à:

$$\rho_3 = \rho_{LL} = \frac{1}{A_R} LL - \frac{B_R}{A_R^3} LL^2 + \frac{2B_R^2 - A_R C_R}{A_R^5} LL^3 + \dots \quad (2.11)$$

où l'indice LL signifie que la densité est déduite des mesures de l'indice de réfraction.

Un raisonnement analogue conduit aux 3 approximations de la densité à partir de la relation (I.2). Dans ce cas, la troisième approximation est:

$$\rho_{CM} = \frac{1}{A_\epsilon} CM - \frac{B_\epsilon}{A_\epsilon^3} CM^2 + \frac{2B_\epsilon^2 - A_\epsilon C_\epsilon}{A_\epsilon^5} CM^3 + \dots \quad (2.12)$$

où l'indice CM signifie que la densité est déduite des mesures diélectriques.

2.5 VARIATION DU NOMBRE DE FRANGES EN FONCTION DE LA PRESSION AU VOISINAGE DU POINT CRITIQUE

Au voisinage du point critique, une variation de pression de quelques centièmes de MPa entraîne une variation de plusieurs centaines de franges. Par exemple, pour SF_6 à 323,15 K, la figure (2.1) montre la courbe de la variation du nombre de franges (ΔK) en fonction de la pression. On constate que la tangente au point d'inflexion est presque verticale lorsque la pression est proche du point critique. En conséquence, une variation de pression trop forte provoque un défilement trop rapide des franges, de sorte que le compteur ne peut pas intégrer le compte de franges. De plus, un autre phénomène peut aussi se produire au point critique. Une trop forte augmentation de pression peut occasionner une opalescence du milieu provoquant une diffusion du faisceau laser et par suite une perte de contraste des franges. Ces deux effets sont évidemment cumulatifs et la série de mesure peut être perdue. Ainsi le débit d'entrée du gaz doit être minutieusement contrôlé notamment au passage à la densité critique.

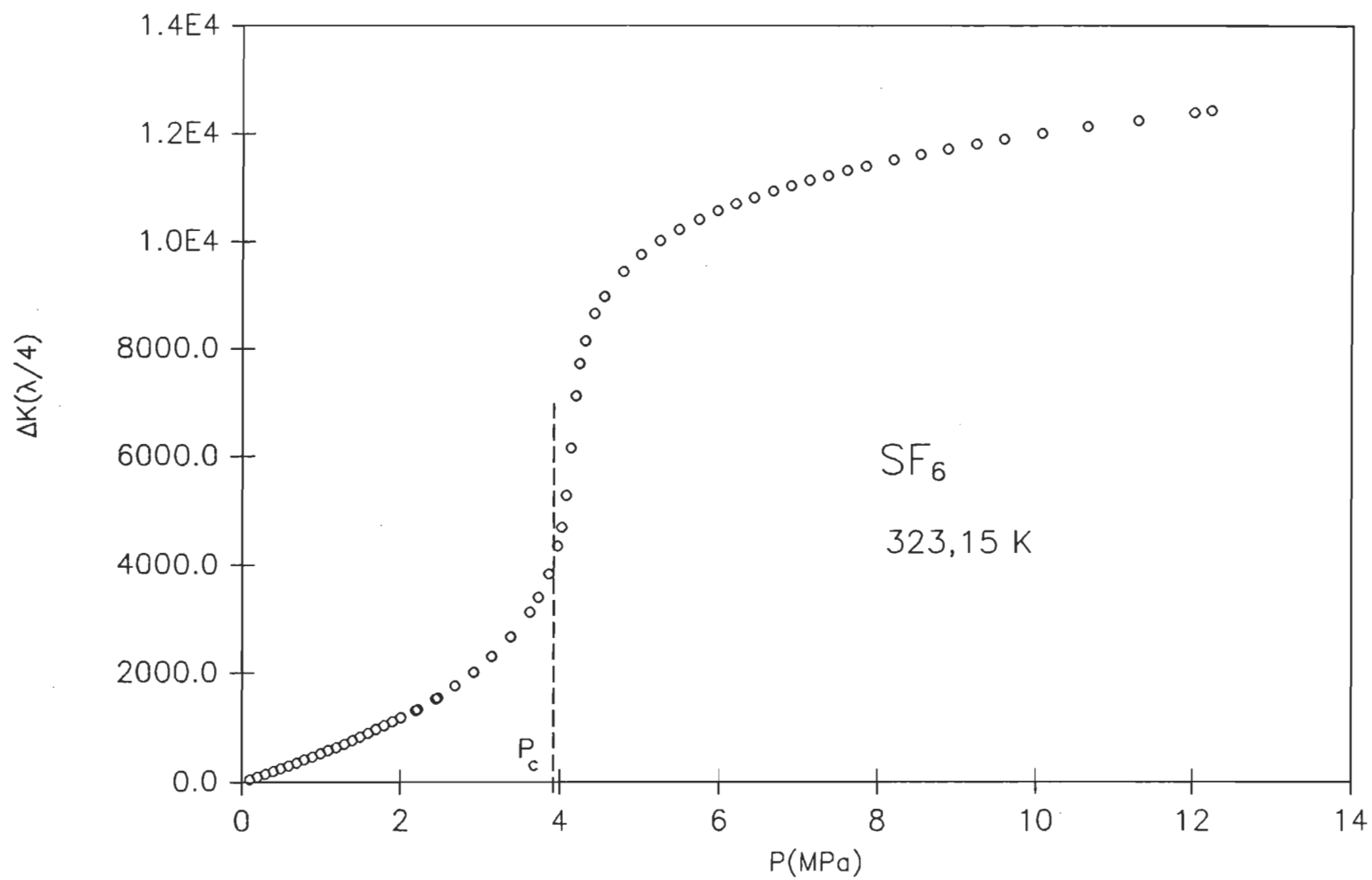


FIGURE 2.1: Variation du nombre de franges en fonction de la pression.

LISTE DES OUVRAGES CITES DANS LE CHAPITRE II

- 1- J.M. St-Arnaud et T.K. Bose, Can. J. Phys., **62**, 548(1984).
- 2- A. Guerfi et J.M. St-Arnaud, Can. J. Phys., **67**, 957(1989).
- 3- Handbook of Chemistry et Physics, 60th edition, Chemical Rubber Co., Boca Raton (1984).
- 4- S. Kirouac et T.K. Bose, J. Chem. Phys. **64**, 1580(1976)
- 5- Table of Physical et Chemical Constants 15th edition, G. W. C. Kayes et T. H. Laby, Ed. Longman Scientific & Technical, England (1989).

CHAPITRE III

EQUIPEMENT EXPERIMENTAL

3.1 DESCRIPTION DU MONTAGE

La figure (3.1) présente le schéma du montage expérimental. Ce dernier est composé de deux parties principales: (1) Un système optique qui comprend principalement le laser He-Ne, l'interféromètre de Michelson et la cellule optique à fenêtres de saphir. (2) Un système diélectrique qui est formé par la cellule diélectrique contenant un condensateur à plaques parallèles et le pont de capacité à transformateur.

Les cellules optique et diélectrique sont reliées par des tubes et de sorte qu'elles sont constamment à la même pression. Elles sont fixées solidement dans une enceinte à température contrôlée et sont à la même température. Le laser émet un faisceau lumineux qui traverse la cellule optique et se réfléchit sur un réflecteur à prisme trilatéral (cube corner) pour revenir suivant le même axe.

Le condensateur à l'intérieur de la cellule diélectrique est relié au pont de capacité par deux câbles coaxiaux. Ceux-ci sortent de la cellule par deux orifices bien isolés pratiqués

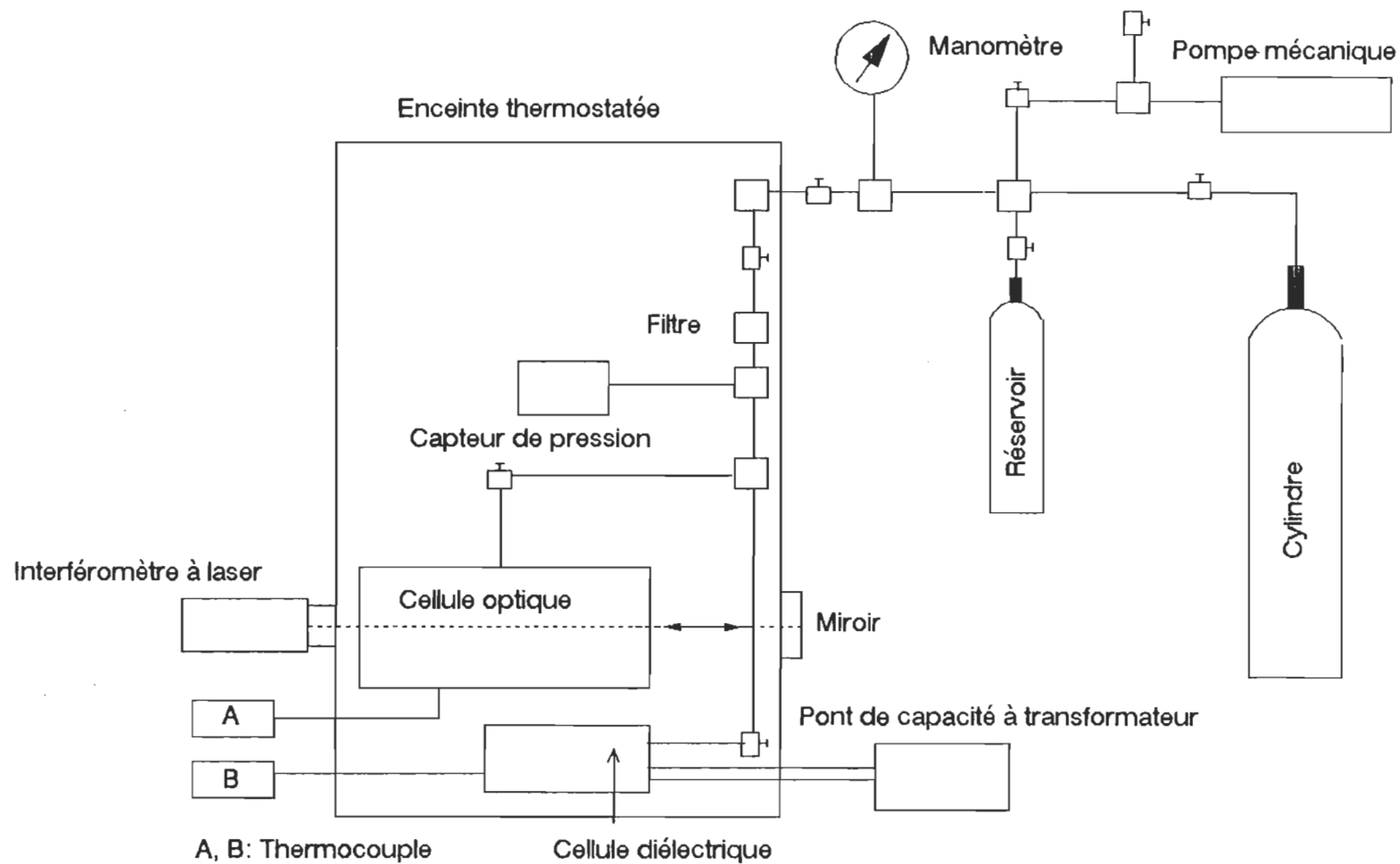


FIGURE 3.1: Schéma du montage pour la mesure simultanée de l'indice de réfraction et de la constante diélectrique.

au sommet de la cellule (voir la figure 3.5).

Un réservoir qui peut être chauffé ou refroidi, est monté en parallèle avec le cylindre du gaz à étudier. Ce réservoir sert de compresseur thermique. En le refroidissant, on condense une quantité définie de gaz liquéfié. En le réchauffant, on obtiendra la pression désirée dans les cellules. Une pompe mécanique (modèle 1402 de Welch Scientific) nous permet de faire le vide dans toute l'installation.

3.2 DESCRIPTION DES PRINCIPAUX ELEMENTS DU MONTAGE

3.2.1 INTERFEROMETRE A LASER

L'interféromètre à laser utilisé, modèle HP-5501A d'Hewlett-Packard[1], se compose essentiellement de deux parties: le laser et l'interféromètre de Michelson. Les rayons incidents et réfléchis dans le Michelson sont coaxiaux et les franges d'interférence sont comptées par un compteur numérique (HP-5055A) dont la résolution est $\lambda/40$.

3.2.1.1 LE LASER

La source de lumière utilisée est un laser hélium-néon de faible puissance, qui émet une lumière cohérente dans le visible ($\lambda=633,0$ nm). Pour réduire au minimum l'influence de la turbulence atmosphérique sur le faisceau, il y a combinaison de deux signaux optiques de fréquences légèrement différentes. Une séparation, par l'effet Zeeman, de la ligne spectrale principale permet d'obtenir deux fréquences f_1 et f_2 de polarisations circulaires opposées. La différence entre ces deux longueurs d'onde est de $2,5 \times 10^{-9}$ microns, soit 1,8 MHz (voir figure 3.2). Les deux fréquences se présentent à l'entrée de l'interféromètre de Michelson.

3.2.1.2 L'INTERFEROMETRE

L'interféromètre est du type Michelson. Les deux bras du Michelson sont fixes. L'un sert de référence, alors que la cellule optique est placée dans le second bras du Michelson. Le miroir de ce bras est fixé solidement sur l'enceinte décrite à la section 3.2.7. Ce miroir est orientable pour assurer un signal de retour adéquatement aligné par rapport au signal de référence. Lorsque la densité du gaz varie dans la cellule, l'indice de réfraction change, modifiant ainsi l'ordre d'interférence et donc le nombre de

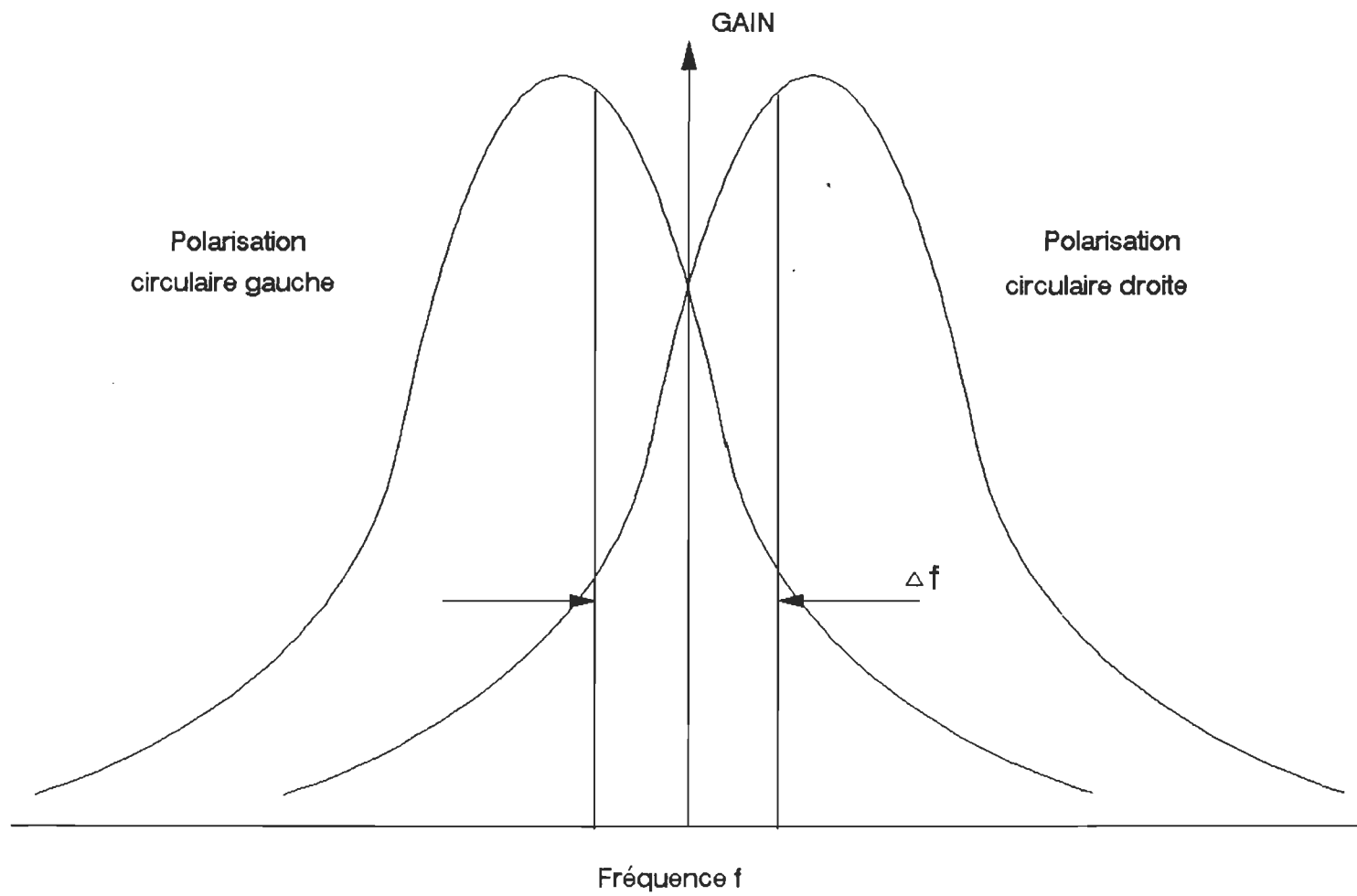


FIGURE 3.2: Faisceau à double fréquence à la sortie du laser .

franges. En début d'expérience, on fait le vide dans la cellule et, après stabilité thermodynamique, on note le compte final K_0 . On laisse ensuite pénétrer lentement le gaz dans la cellule jusqu'à une pression P . Après avoir atteint l'équilibre thermique, on note K et P . L'indice de réfraction de l'échantillon peut être déduit selon la relation suivante:

$$n-1=(K-K_0)\lambda/2L \quad (3.1)$$

où L est la longueur de la cellule optique sous pression et λ la longueur d'onde.

3.2.2 CELLULE OPTIQUE

La cellule optique, dont les dimensions sont indiquées à la figure (3.3), est un cylindre d'acier inoxydable de la série (400). Elle comprend deux fenêtres (A) en saphir (Al_2O_3). Chacune d'elle est collée sur un support (B) sur lequel vient s'appuyer un boulon (C). L'entrée de gaz se fait par l'orifice (D). L'orifice (E) sert à l'installation du thermocouple de mesure de la température de la cellule optique. La longueur entre les deux fenêtres est de $1,1676 \pm 0,0005$ cm ([2] et [3]) à la pression atmosphérique et à la température de la pièce, soit $294,6 \pm 0,5$ K. Ces deux fenêtres sont bien orientées pour tenir compte de la polarisation du faisceau laser, c'est-à-dire que l'axe C du saphir est dans la direction du faisceau. De plus, son changement d'indice

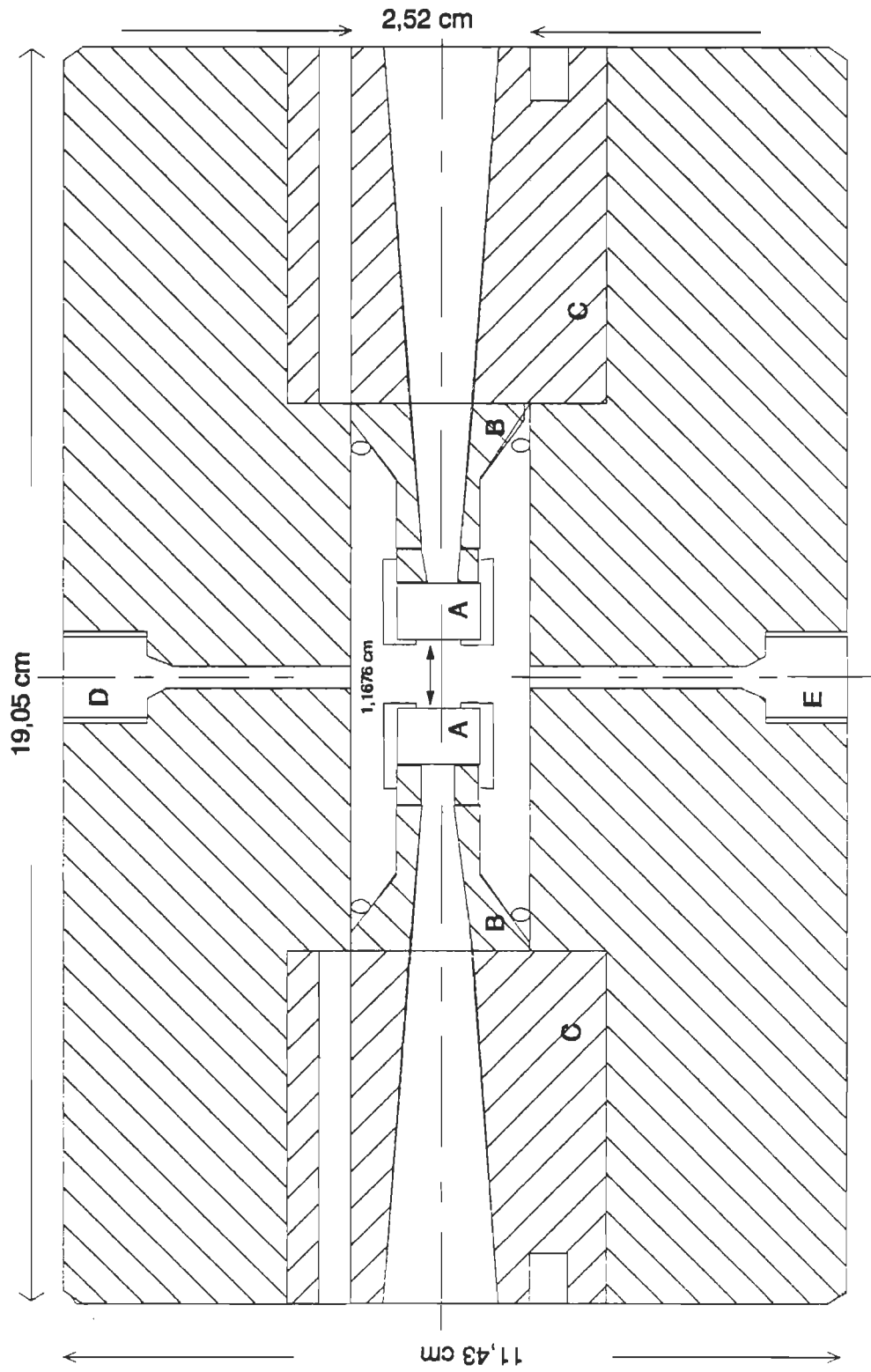


FIGURE 3.3: Vue de coupe de la cellule optique .

de réfraction en fonction de la pression est presque nul dans notre domaine de pression.

3.2.3 CELLULE DIELECTRIQUE

La figure (3.4) présente une coupe de la cellule diélectrique. La cuve est un cylindre d'acier inoxydable (série 316) d'une hauteur de 6,35 cm et d'un diamètre externe de 7,6 cm. Les parois ont une épaisseur de 2,2 cm. Ce cylindre est bouché par un couvercle de 2,5 cm d'épaisseur et de 7,6 cm de diamètre. L'étanchéité est assurée par un joint en acier inoxydable ayant la forme d'un Δ . Le condensateur fixé sur le couvercle, est formé de plaques de cuivre parallèles placées à la verticale dans la cuve. Douze trous sont percés dans le couvercle permettant de le boulonner sur le corps de la cuve. Trois orifices sont percés dans le couvercle. Celui du centre de la vue d'élévation à la figure (3.5) sert à l'entrée et à l'évacuation du gaz. Les deux autres servent à l'installation des passages électriques qui relient les plaques du condensateur au pont de capacité à transformateur.

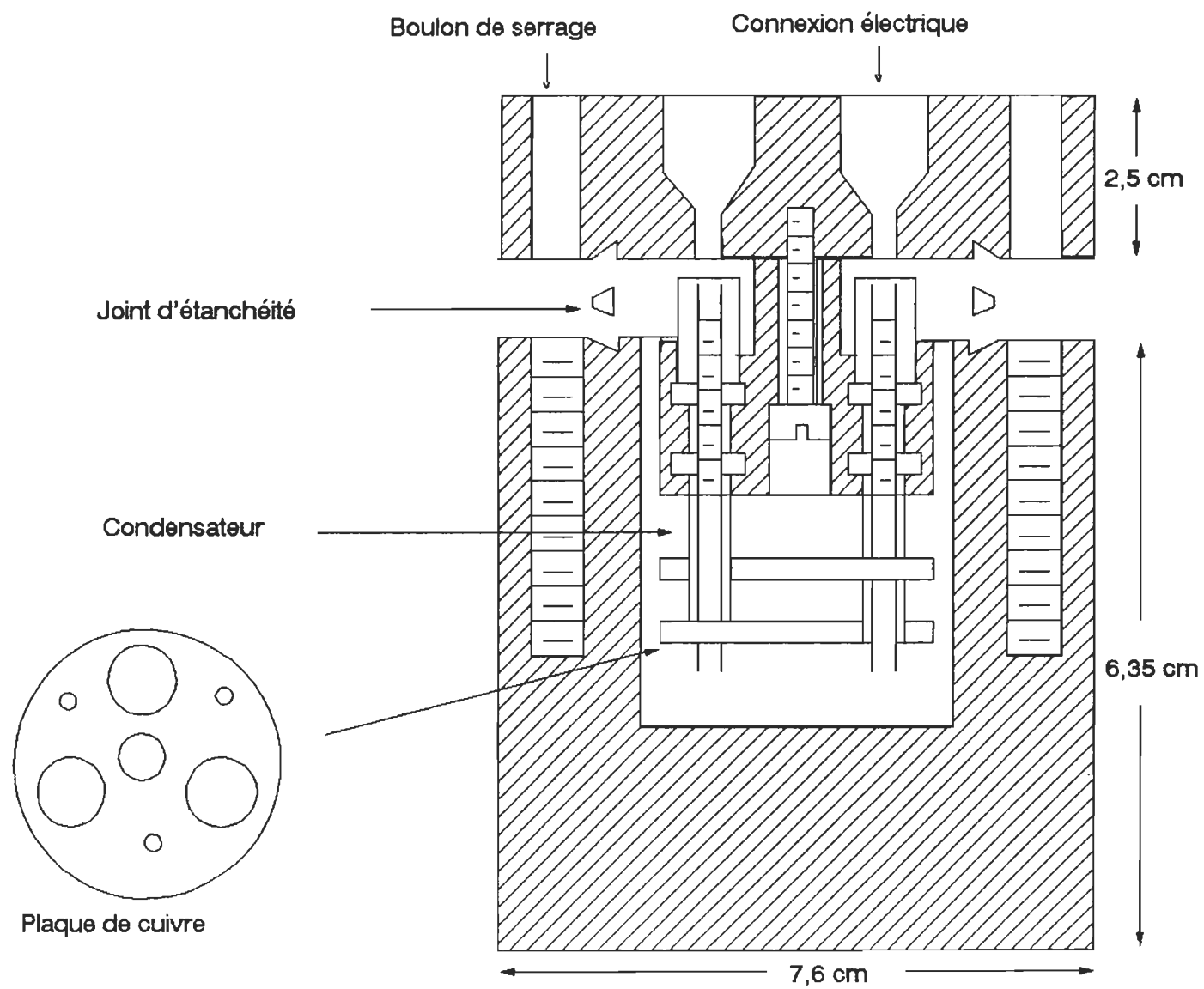


FIGURE 3.4: Vue de coupe de la cellule diélectrique.

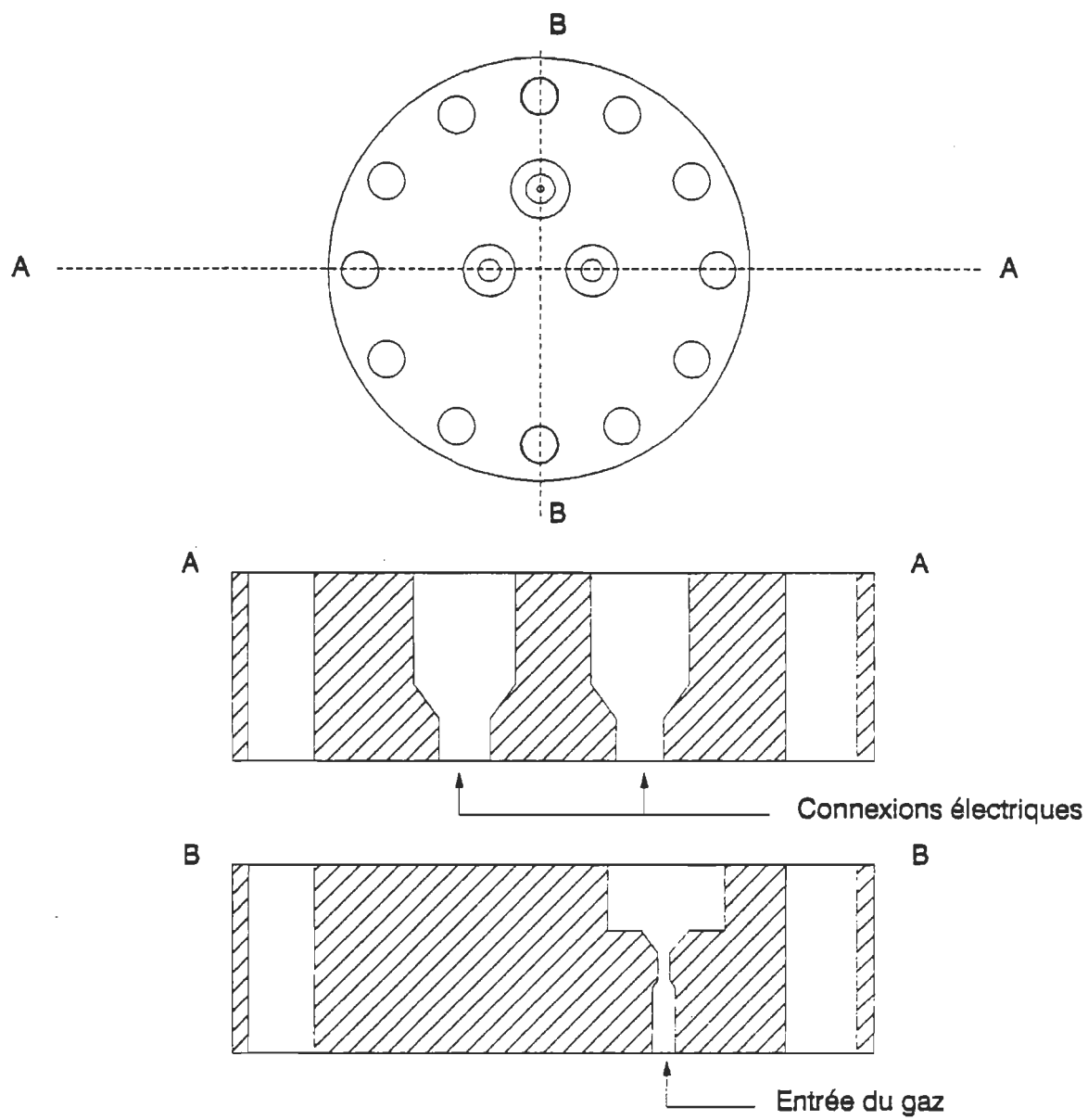


FIGURE 3.5: Vue d'élévation du couvercle de la cellule diélectrique.

3.2.4 PONT DE CAPACITE A TRANSFORMATEUR

Afin de mesurer la capacité avec un maximum de précision, nous avons utilisé le pont de capacité à transformateur, modèle 1621, fabriqué par General Radio (figure 3.6). C'est un pont de Wheatstone traditionnel auquel un transformateur a été ajouté . Ce pont de capacité à transformateur permet d'atteindre des précisions de l'ordre de 5×10^{-5} pf tout en conservant une bonne stabilité des lectures. De plus, l'utilisation de câbles coaxiaux du type à trois conducteurs dont l'un sert de mise à terre entre le pont et le corps de la cellule diélectrique permet d'éliminer les impédances résiduelles provenant notamment des capacités de ligne.

Sur la figure (3.6) on peut voir que, sur le solénoïde toroïdal, l'enroulement du primaire connecté au générateur (GEN) sert uniquement à exciter le noyau du tore. Ainsi le nombre de tours de fil N_p détermine la charge imposée au générateur sans influencer le circuit du pont. Le noyau étant d'un matériau hautement perméable, on peut supposer que tout le flux magnétique est confiné sur le noyau. Dans ce cas, le rapport des différences de potentiel (V_1/V_2) entre les deux parties de l'enroulement du secondaire doit être exactement égal au rapport du nombre de tours de fil (N_1/N_2). Comme de chaque côté du circuit on a respectivement une capacité standard C_s et une capacité inconnue C_x , la condition d'équilibre du pont, déterminée par le détecteur de courant

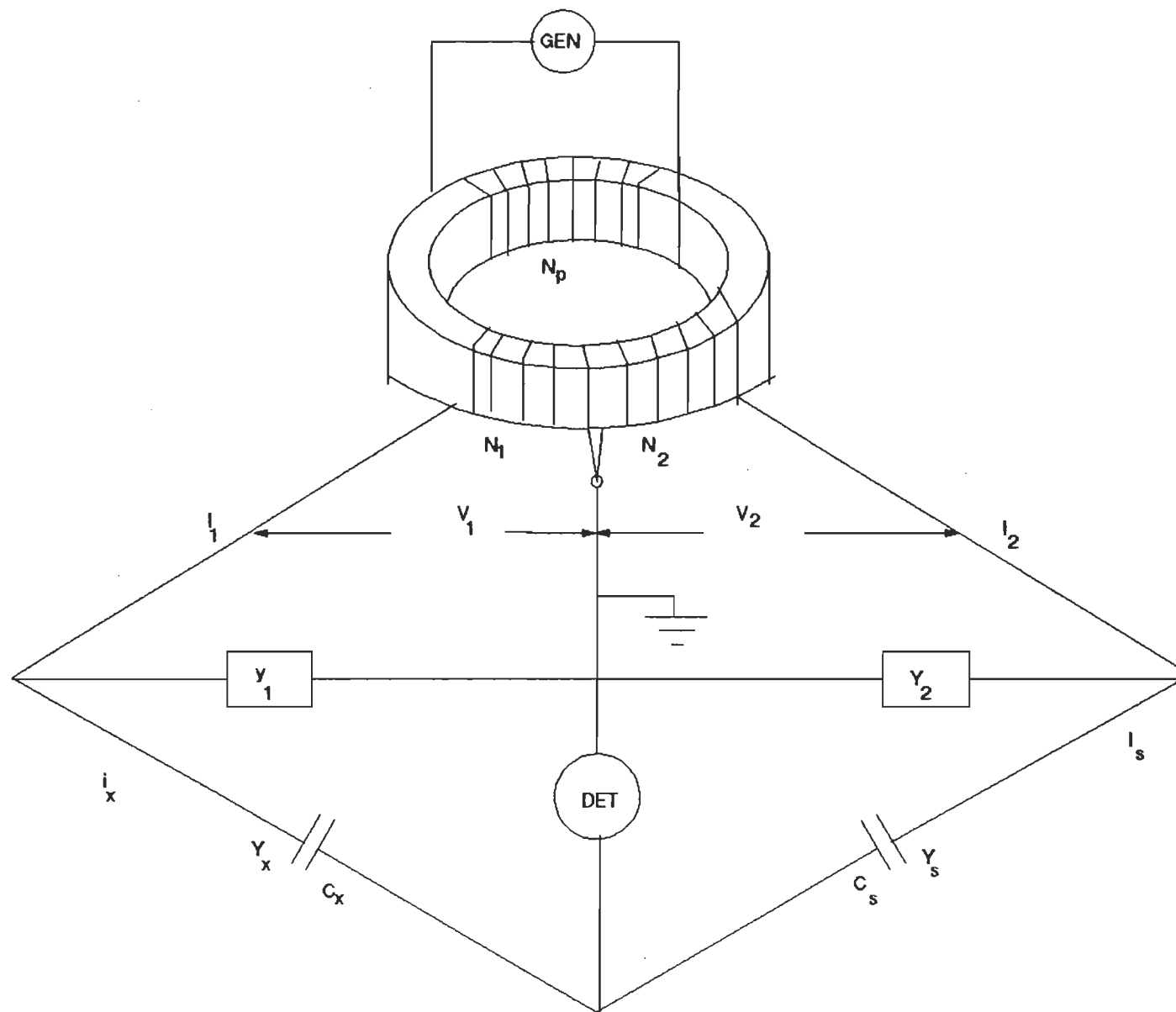


FIGURE 3.6: Circuit simplifié du pont de capacité à transformateur.

(méthode de zéro) sera:

$$V_2 C_s = V_1 C_x \quad (3.2)$$

D'où

$$\frac{C_x}{C_s} = \frac{V_2}{V_1} = \frac{N_2}{N_1} \quad (3.3)$$

De cette façon, C_x peut être déterminée avec grande précision en fonction de la capacité standard C_s . La fréquence d'oscillation est fixée à 1 kHz car c'est à cette fréquence que le pont a un rendement optimal.

3.2.5 BATI DE PRESSION DE SF_6 ET CO_2

Le bâti de pression est constitué essentiellement d'un cylindre du gaz à étudier, d'un réservoir de 600 cm³, d'un manomètre de contrôle et de vannes (voir fig.3.1). Le réservoir est initialement immergé dans un mélange de glace fondante (273,15 K). On introduit ensuite dans le réservoir les fluides. Une fois le remplissage terminé, on isole le cylindre et on enlève le mélange de glace fondante. La pression désirée est obtenue en augmentant la température du réservoir à l'aide d'un ruban chauffant enroulé autour de ce réservoir. Le manomètre permet le contrôle de l'opération et la valve à gauche du manomètre sert à l'introduction du gaz dans l'installation.

3.2.6 MESURE DES TEMPERATURES DANS LES CELLULES

3.2.6.1 TEMPERATURE DE LA CELLULE OPTIQUE

La température de la cellule optique est mesurée par un thermocouple (Omega Engineering) inséré dans la cellule optique. Le thermocouple a été étalonné par rapport à un thermomètre à résistance de platine (modèle 9540, Guildline). L'étalonnage a été fait en augmentant puis en diminuant la température du bain. La précision sur le multimètre est de l'ordre de ± 1 mv, ce qui correspond à $\pm 0,02$ K.

3.2.6.2 TEMPERATURE DE LA CELLULE DIELECTRIQUE

La température de la cellule diélectrique est mesurée par un thermocouple Cu-Cu+Ni avec les soudures froides de référence à 273,15 K (figure 3.7). La différence de potentiel est mesurée par un multimètre. On peut déterminer la température avec une précision de 0,05 K. Ce thermocouple a été aussi étalonné par rapport au thermomètre à résistance de platine en même temps que le thermocouple installé sur la cellule optique.

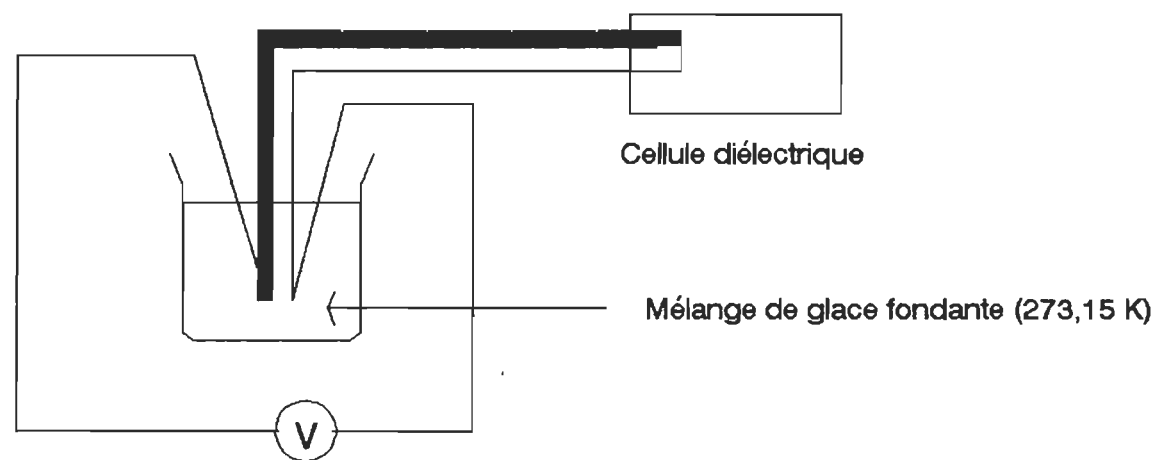


FIGURE 3.7: Mesure de la température de la cellule diélectrique avec un thermocouple Cu - Cu+Ni.

3.2.7 ENCEINTE THERMOSTATEE

Les cellules optique et diélectrique sont plongées dans une enceinte de 60,5 cm de longueur, 39,4 cm de largeur et de 39,4 cm de profondeur. Construite en aluminium de 1,3 cm d'épaisseur, elle possède deux orifices qui sont placés symétriquement pour permettre le passage aller-retour du faisceau lumineux. Afin d'assurer un alignement optimum des fenêtres, la cellule optique est déposée sur un support en forme de "V" fixé à la base interne de l'enceinte boulonnée sur la table de granit qui repose sur un coussin d'air. L'intérieur et l'extérieur sont tapissés de laine de verre afin d'assurer une bonne isolation thermique.

3.2.8 TABLE DE GRANIT

Pour éviter toute perturbation de mesure par les vibrations du plancher, l'ensemble laser et thermostat est fixé sur une table de granit. Cette dernière a une forme rectangulaire de 125,0 cm et 60,8 cm avec une épaisseur de 5,8 cm et repose sur 4 sacs pneumatiques.

3.3 ETALONNAGE DU CAPTEUR DE PRESSION

Pour les lectures de pression on utilise un capteur au quartz d'une précision de 10^{-4} (modèle 740-6K, Paroscientific). Il a été étalonné par rapport à une balance de pression étalon (modèle 5213, DH Instruments Inc.).

La balance de pression étalon est constituée d'un piston qui s'ajuste étroitement dans un cylindre monté sur une table tournante (figure 3.8). La pression appliquée P fait varier la hauteur du cylindre selon la force $P \times S$, où S est la section calibrée du piston. Des masses (m) de grande précision (.005%) sont déposées sur le cylindre. L'équilibre est atteint lorsque $P \times S = m \times g$, g étant la valeur de l'accélération gravitationnelle au lieu de mesure.

3.4 LE DETECTEUR DE FUITES

Le détecteur de fuites (modèle Spectron 300E, Edwards High Vacuum) est utilisé pour vérifier si, à haute pression, notre système présentait des fuites. Notre méthode est la suivante: le montage est initialement rempli d'hélium à une pression légèrement supérieure à la pression maximale prévue. On promène ensuite le

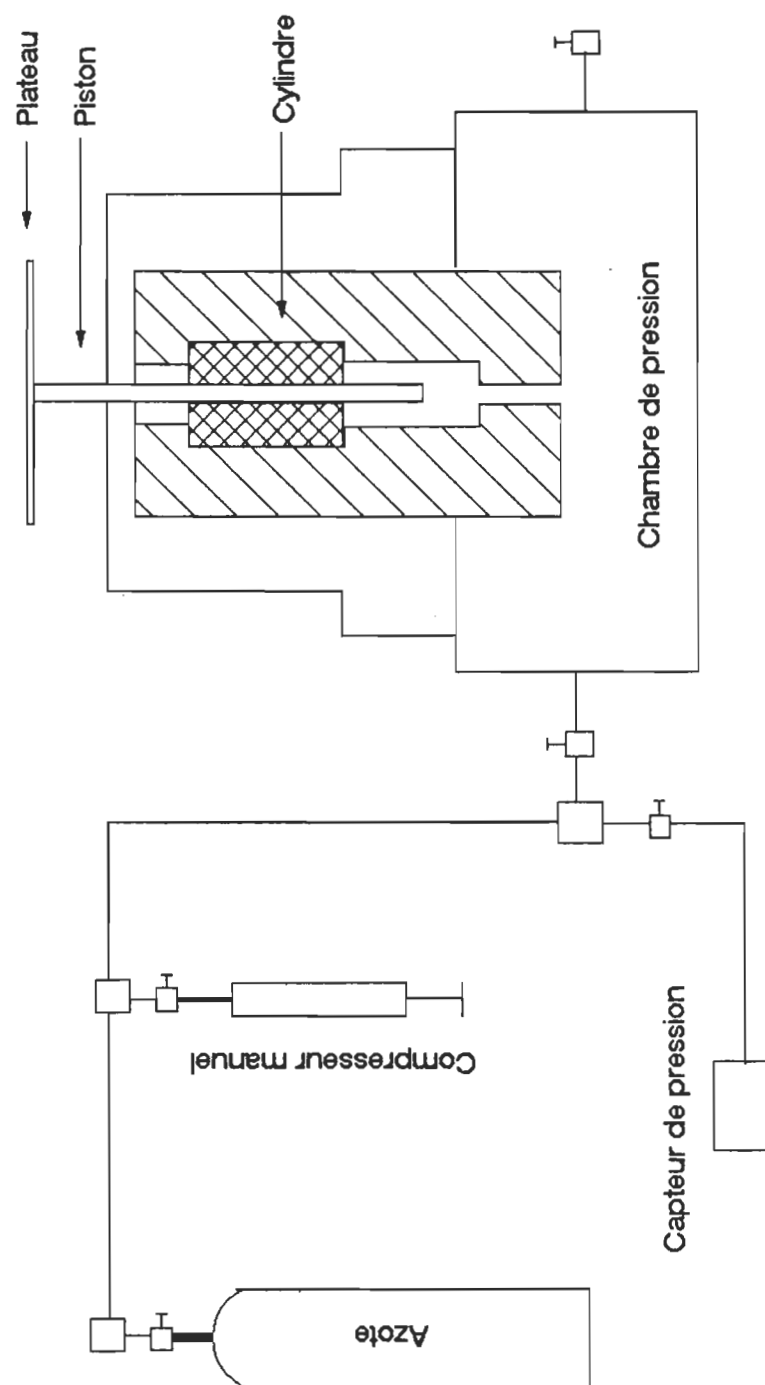


FIGURE 3.8: Dispositif pour l'étalonnage du capteur de pression.

capteur sur les points du montage susceptibles de présenter une fuite. S'il y a une fuite, l'hélium est aspiré, via la capteur, et détecté par le spectromètre de masse du détecteur de fuites.

3.5. SYSTEMES DE CONTROLE DE LA TEMPERATURE

3.5.1 CELLULES OPTIQUE ET DIELECTRIQUE

La température des cellules optique et diélectrique est établie grâce à un système d'enroulement autour des cellules de tuyaux en cuivre. Le fluide circulant à l'intérieur de tuyaux provient d'un bain à température contrôlée (RTE-220 NESLAB). La plage de variation de la température de ce dernier s'étend de 247,15 K à 403,15 K avec une précision de 0,01 K. Le liquide utilisé dans ce bain est un mélange de 50% d'éthylène-glycol et de 50% d'eau. Mais la cellule optique ayant une masse plus grande que la cellule diélectrique et étant en début de chaîne thermique, il n'est pas possible de maintenir de cette manière les deux cellules à la même température. En conséquence, un ruban chauffant relié à un rhéostat est enroulé autour la cellule diélectrique. De cette façon, nous pouvons contrôler séparément les températures des cellules. Chacune des cellules est munie d'un thermocouple étanche dont la soudure fait contact avec le gaz étudié. D'autre thermomètres sont disposés sur l'extérieur des cellules afin de vérifier l'homogénéité de température.

Nous avons placé deux thermomètres près des deux fenêtres de la cellule optique pour vérifier si les températures de chaque extrémité de la cellule optique sont proches et stables. Des chaufferettes permettent d'y minimiser les gradients de température qui pourraient perturber le comptage de franges.

3.5.2 TUBE ENTRE LES CELLULES ET LE RESERVOIR

L'alimentation de gaz dans les cellules se fait par un tube haute pression qui les relie au bâti de pression. Ce tube se trouve hors de l'enceinte des cellules sur une longueur d'environ 50 cm. La température de la pièce est maintenue à $294,6 \pm 0,5$ K. Comme, par exemple, la température critique de SF_6 est 318,70 K, il y a risque de liquéfaction dans le tube, ce qui entraînerait des perturbations sur la mesure. Pour éviter ce risque, un ruban chauffant est enroulé autour du tube. La température de ce dernier est portée à une valeur supérieure à 318,70 K.

3.5.3 ENCEINTE DE L'INTERFEROMETRE DE MICHELSON

Plusieurs composants de l'interféromètre de Michelson, soit le bras de référence, le séparateur et la cellule

photodéetectrice sont disposés dans une enceinte isolée de l'intérieur avec de la feuille d'aluminium. La température interne de cette enceinte est contrôlée à l'aide d'un contrôleur proportionnel de température muni d'une sonde de platine disposée près du faisceau laser et de part et d'autre de deux ampoules électriques de 25 watts. La température est aussi maintenue constante à $298,15 \pm 0,5$ K.

3.5.4 PIÈCE

Entre la boîte de l'interféromètre et l'enceinte des cellules, il reste une certaine distance optique inférieure à 4 cm exposé à l'air de la pièce. Nous avons isolé cette partie du faisceau avec un isolant thermique afin qu'il soit le moins possible influencé par les écarts de température de la pièce. Pour assurer une précision optimale sur le compte des franges et minimiser les effets thermiques sur le faisceau optique.

3.6 PRINCIPAUX APPAREILS UTILISES DURANT L'EXPERIENCE

Bain à température contrôlée, modèle RTE-220, NESLAB.

Balance de pression étalon, modèle 5213, DH Instruments Inc..

Capteur de pression au quartz, modèle 740-6K, Paroscientific
INC..

Contrôleurs proportionnels de température (2), modèle 22,
Fisher Scientific Co..

Détecteur de fuite, modèle Spectron 300E, Edwards High Vacuum.

Enregistreur numérique, modèle 5505A, Hewlett-Packard.

Interféromètre à laser, modèle 5501A, Hewlett-Packard.

Pompe mécanique, modèle 1402, Welch Scientific Co..

Pont de capacité à transformateur, modèle 1621, General
Radio Co..

Rhéostat (4), type 3PN1010, Staco Energy Products Co..

Thermocouple, Cu - Cu+Ni.

Thermocouple, Omega Engineering.

Thermomètre à résistance de platine, modèle 9540, Guildline.

Thermomètres à 5 sondes thermistor, modèle 8502, Cole-Palmer.

LISTE DES OUVRAGES CITES DANS LE CHAPITRE III

- 1- A.F. Rude et M.J. Ward, Hewlett-Packard Journal, **27**, 2
(1976).
- 2- J.M. St-Arnaud et T.K. Bose., Can. J. Phys., **62**, 548(1984).
- 3- A. Guerfi et J.M. St-Arnaud, Can. J. Phys., **67**,957(1989).

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX

INTRODUCTION

On présente ici les résultats expérimentaux (A_R , A_ϵ , B_{LL} , B_{CM} , C_{LL} , C_{CM} , B_{PLL} , B_{PCM} , C_{PLL} et C_{PCM}) pour les trois molécules étudiées. Pour toutes les valeurs annoncées, l'incertitude correspond à trois déviations standards. CH_4 est étudié à 289,15 K, 298,15 K et 323,15 K. Nous sommes ainsi loin de son point critique ($T_c=191,05$ K et $P_c=4,64$ MPa [1]). Pour SF_6 ($T_c=318,70$ K et $P_c=3,76$ MPa [1]), nos mesures réalisées à 323,15 K, 333,15 K et 348,15 K font en sorte que nous nous situons dans l'état supercritique. Il en est de même pour CO_2 ($T_c=304,21$ K et $P_c=7,39$ MPa [1]) pour lequel nos études sont menées sur les isothermes de 308,15 K, 313,15 K et 323,15 K. La pression maximale dans tous les cas a été d'environ 25 MPa. Les mesures furent prises en augmentant la pression par étapes de 0,2 MPa sauf dans la région proche de la densité critique où elles furent prises tous les 0,05 MPa. Pour chaque pression, on a relevé après équilibre thermodynamique, la mesure de P , C et K , la température des cellules étant stabilisée comme indiquée précédemment. Les valeurs de ϵ et n , calculées selon les équations de (2.1) et (2.2), sont présentées à l'appendice C.

4.1 DETERMINATION DES COEFFICIENTS DU VIRIEL A PARTIR DE L'INDICE DE REFRACTION ET DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE

4.1.1 EQUATIONS POUR LA DETERMINATION DES COEFFICIENTS

Il est toujours très difficile d'obtenir la densité avec précision en fonction de la pression le long d'une isotherme donnée. Actuellement on dispose de nombreux logiciels donnant ρ en fonction de P et T , mais ces valeurs sont recalculées à partir de relations faisant intervenir de nombreux paramètres et ne conduisent pas à une grande précision. C'est la raison pour laquelle on remplace respectivement le développement du viriel des fonctions de Lorentz-Lorenz et de Clausius-Mossotti par les relations suivantes:

$$LL \frac{RT}{P} = A_R + (B_R - A_R B_P) \frac{P}{RT} + (C_R - 2B_P(B_R - A_R B_P) - A_R C_P) \left(\frac{P}{RT}\right)^2 + \dots \quad (4.1)$$

$$CM \frac{RT}{P} = A_\epsilon + (B_\epsilon - A_\epsilon B_P) \frac{P}{RT} + (C_\epsilon - 2B_P(B_\epsilon - A_\epsilon B_P) - A_\epsilon C_P) \left(\frac{P}{RT}\right)^2 + \dots \quad (4.2)$$

dans lesquelles seules les valeurs mesurées (n , ϵ , P et T) interviennent et où la densité n n'intervient pas explicitement.

On peut mettre à profit les mesures faites aux plus basses pressions sans utiliser les densités, comme l'ont fait St-Arnaud et Bose [2], en étudiant les fonctions (4.1) et (4.2).

Aux pressions faibles et pour des gaz presque parfaits, pour CH_4 (figures 4.1 et 4.2), les expressions (4.1) et (4.2) peuvent être limitées à l'ordre 1 et, en conséquence A_R et A_ϵ sont déterminés par les ordonnées à l'origine de la droite de moindres carrés. La détermination de B_R ou B_ϵ et C_R ou C_ϵ se fait indépendamment à partir de la méthode différentielle car une méthode directe de paramétrage polynômiale n'est pas suffisamment précise [3].

Toutefois, comme on peut le constater sur les figures (4.3, 4.4, 4.5 et 4.6) pour SF_6 et CO_2 , lorsqu'un gaz se trouve dans des conditions physiques proches du point critique, les formules (4.1) et (4.2) présentent un très fort écart à la linéarité. Cet écart est d'autant plus important que l'isotherme est proche de l'isotherme critique et que l'on se rapproche de la valeur de la densité critique. En particulier, la tangente au point d'inflexion devient presque verticale lorsque les conditions de température et de pression (SF_6 à 323,15 K sur les figures 4.3 et 4.4 et CO_2 à 308,15 K sur les figures 4.5 et 4.6) approchent à 5 K du point critique. Par exemple, aux basses pressions (figure 4.7) on compare nos valeurs tirées de l'expression (4.2) et les valeurs calculées en tenant compte de la partie linéaire de l'équation (4.2); on a alors

$$CM \frac{RT}{P} = A_\epsilon + (B_\epsilon - A_\epsilon B_P) \frac{P}{RT} + \dots \quad (4.3)$$

Les calculs de l'équation de (4.3) sont réalisés avec les coefficients A_ϵ , B_ϵ et B_P obtenus par Bose et al. [4]. On y trouve

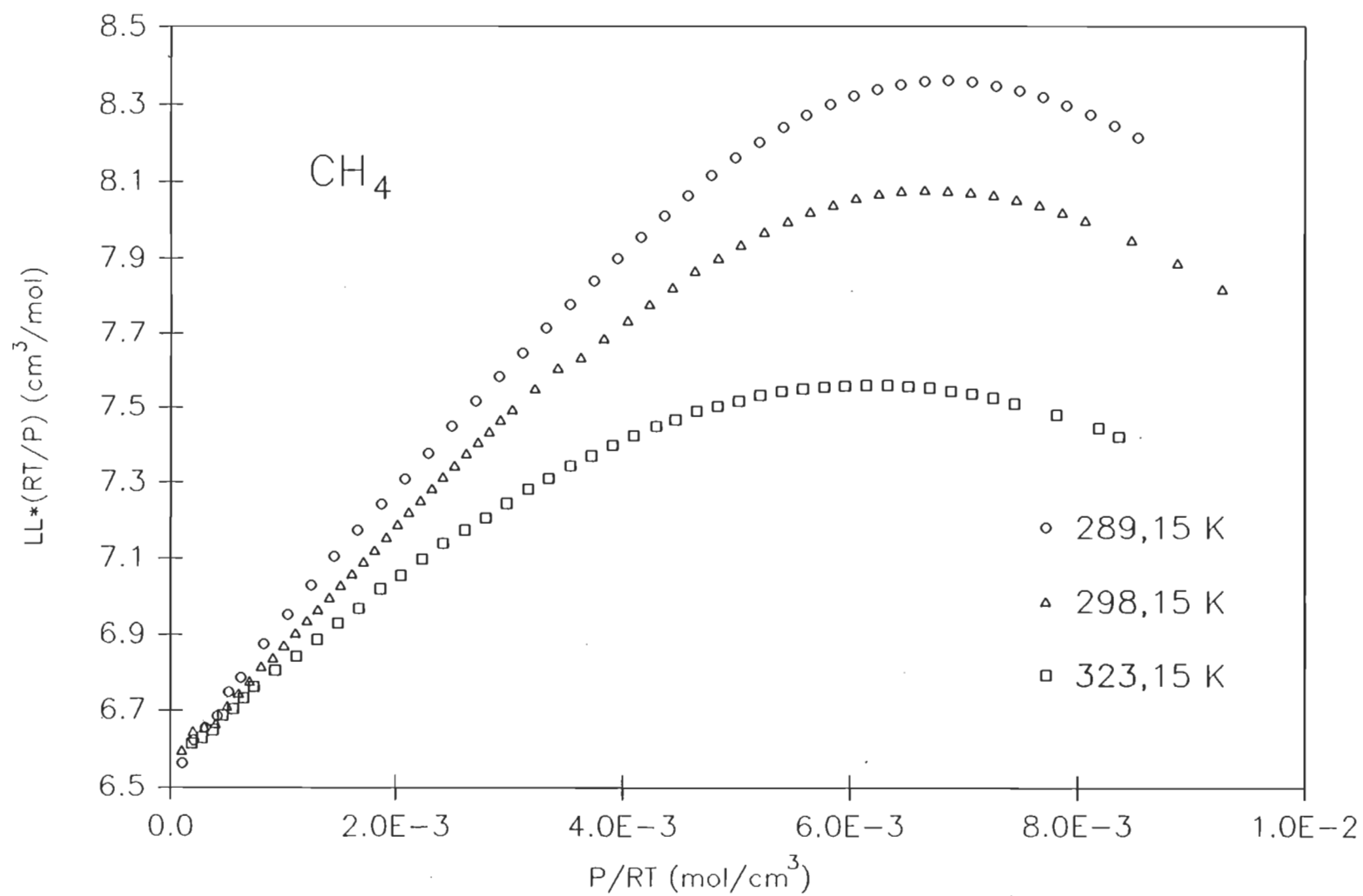


FIGURE 4.1: Courbes de $LL^*(RT/P)$ en fonction de P/RT .

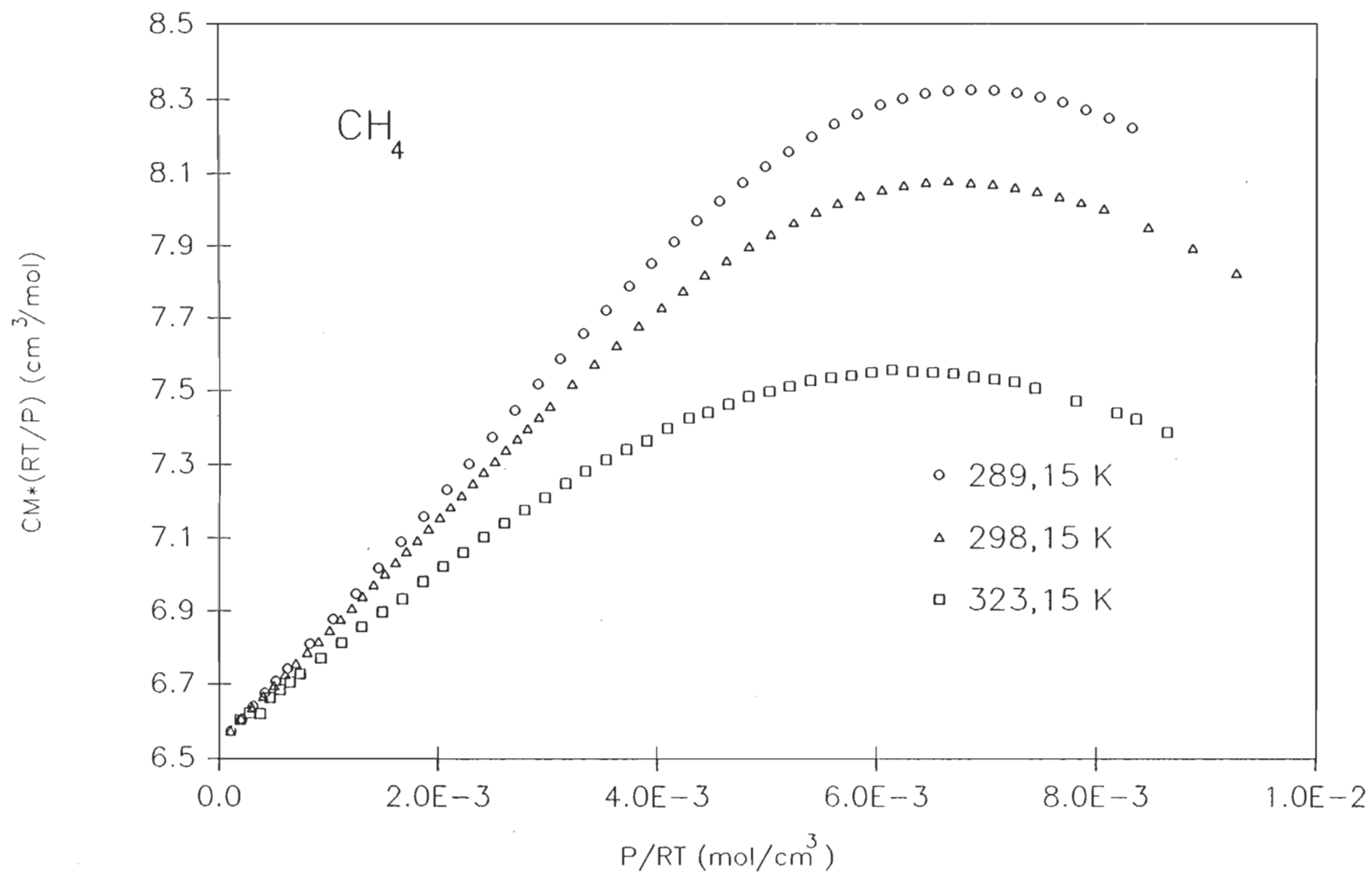


FIGURE 4.2: Courbes de $\text{CM}^*(\text{RT}/P)$ en fonction de P/RT .

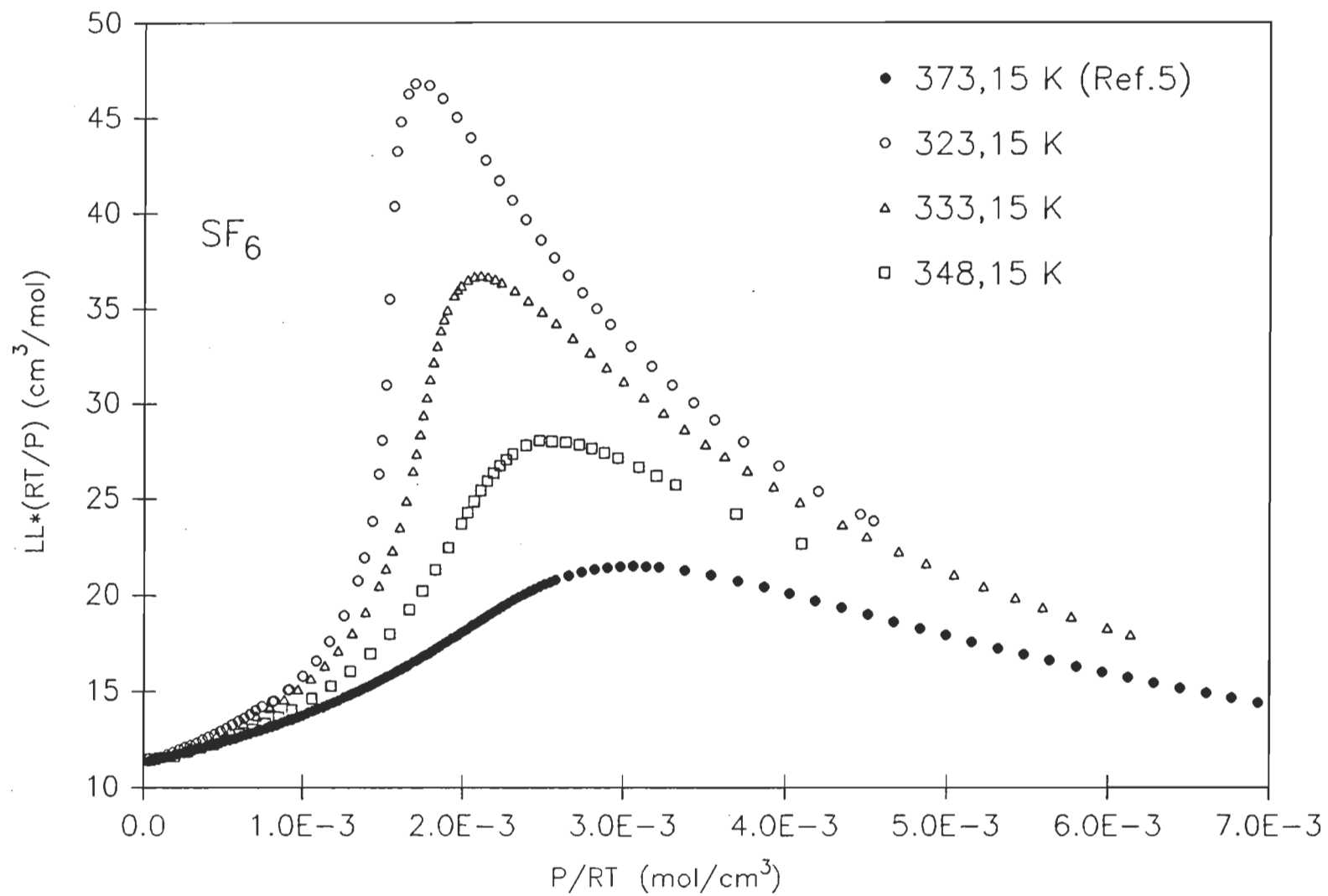


FIGURE 4.3 : Courbes de $LL^*(RT/P)$ en fonction de P/RT .

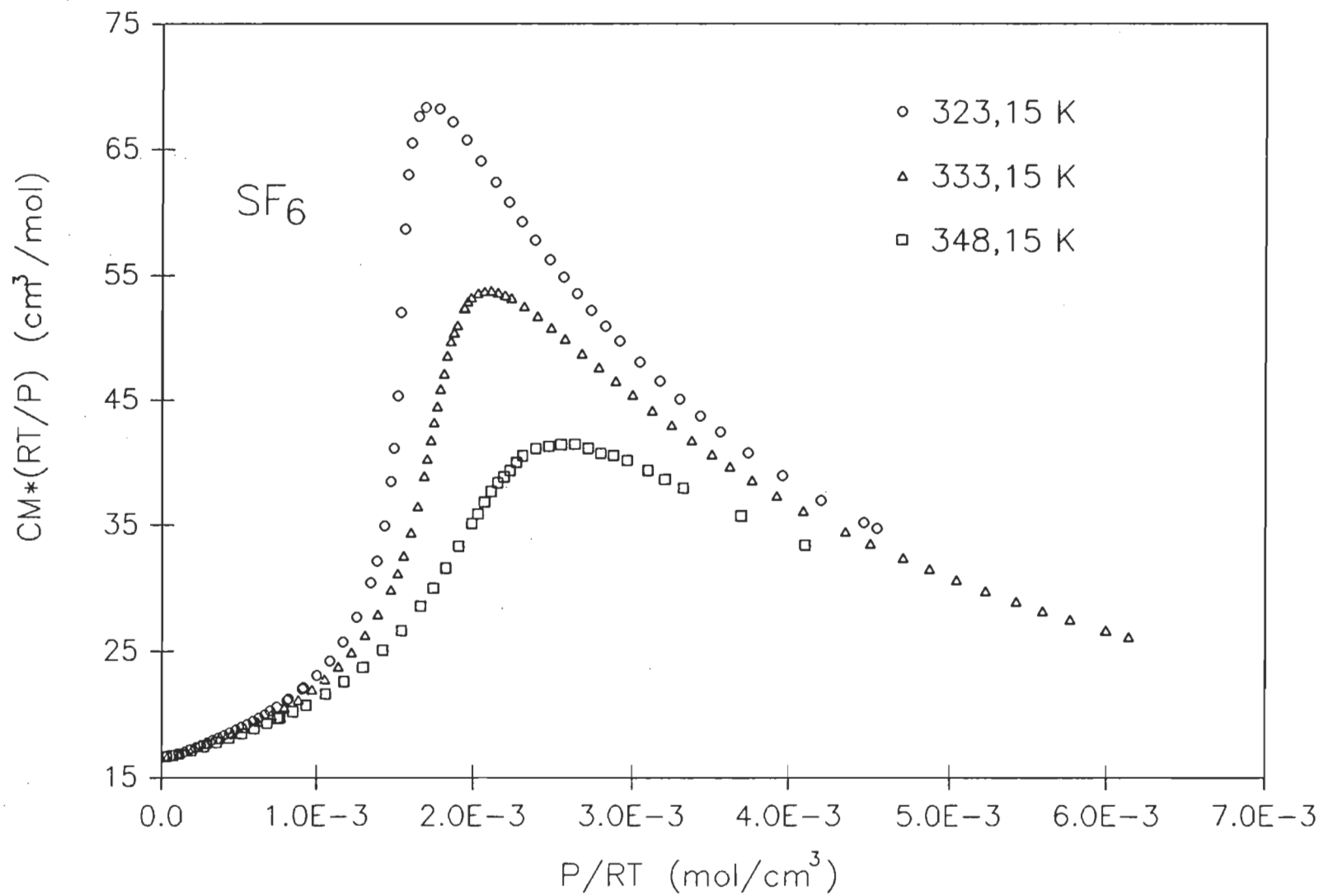


FIGURE 4.4: Courbes de $CM^*(RT/P)$ en fonction de P/RT .

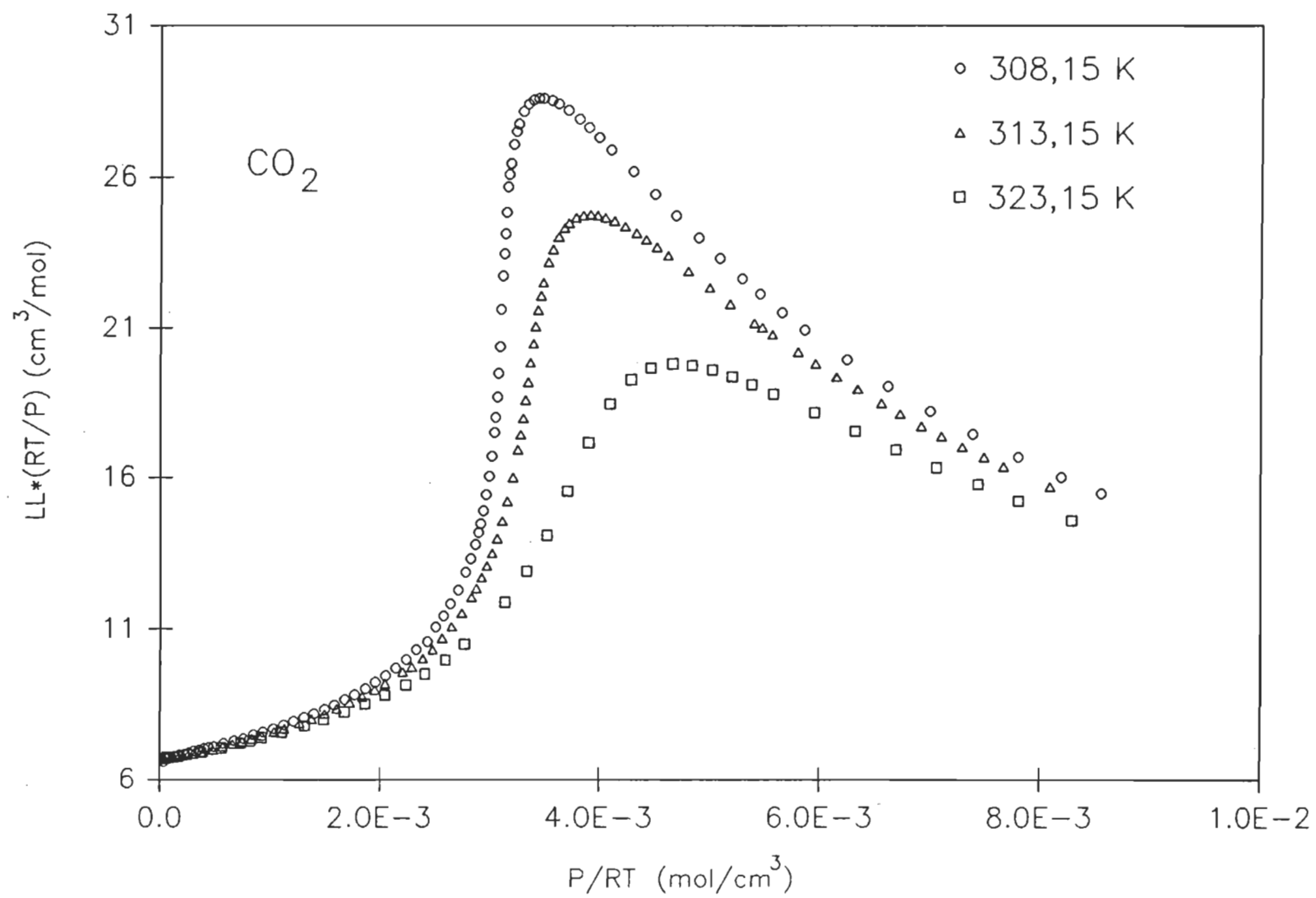


FIGURE 4.5: Courbes de $LL^*(RT/P)$ en fonction de P/RT .

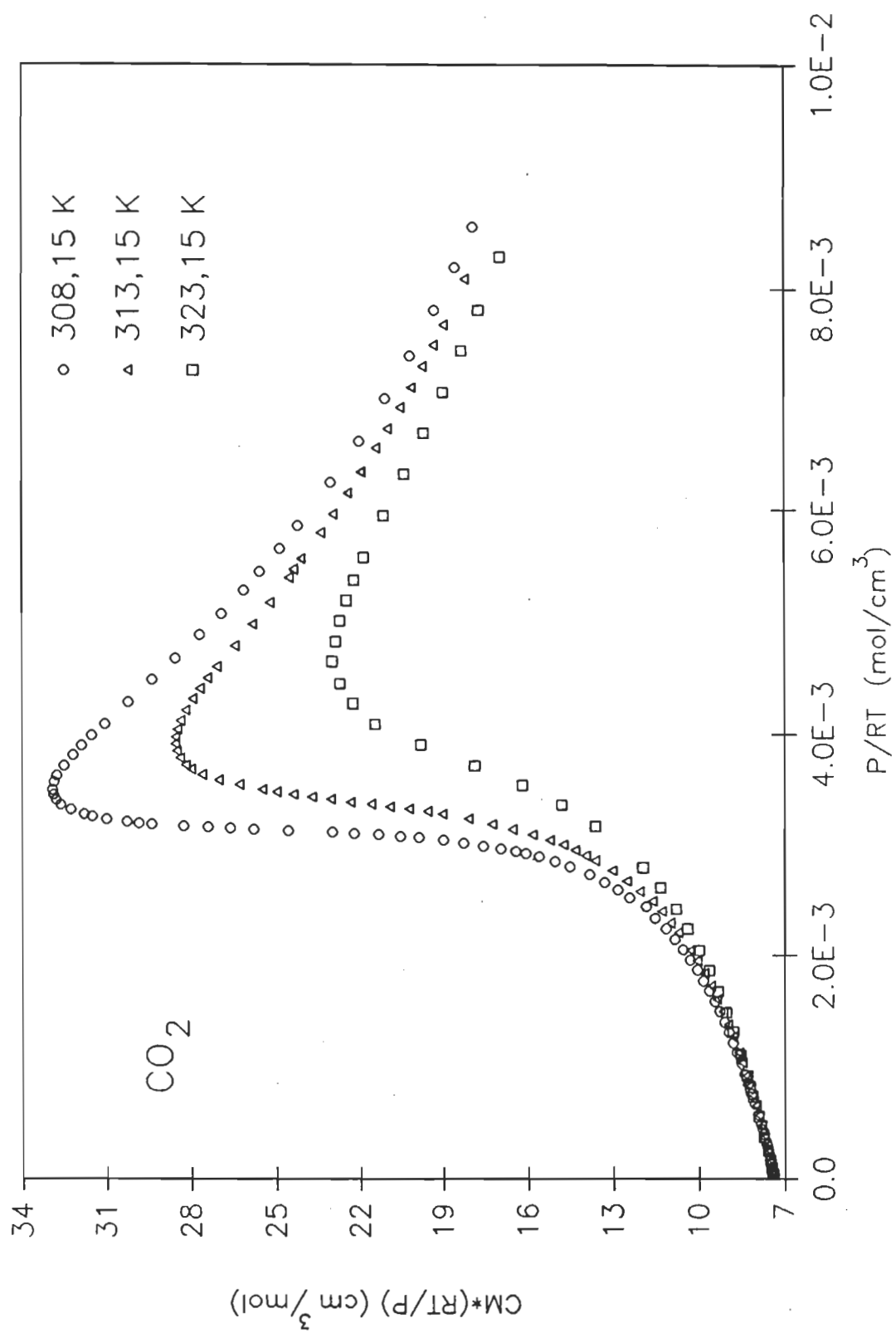


FIGURE 4.6: Courbes de $CM^*(RT/P)$ en fonction de P/RT .

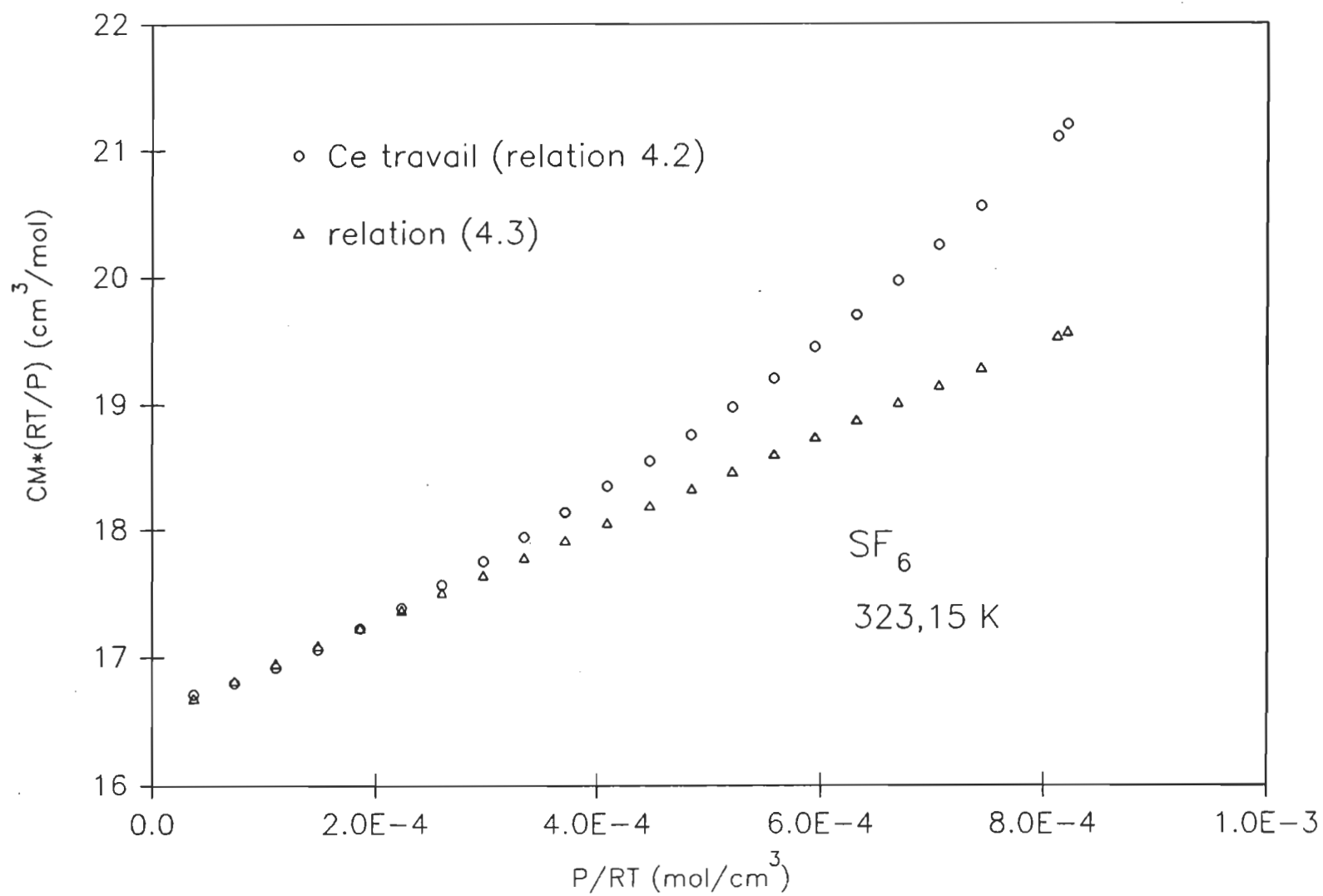


FIGURE 4.7: Comparaison entre nos valeurs de la relation (4.2) et celles obtenues selon la relation (4.3).

nettement que la déviation à la linéarité de l'expression (4.2) commence très tôt et devient très forte en fonction de l'augmentation de pression.

Dans tous les cas, le développement en puissance de P/RT des expressions (4.1) et (4.2) est impossible. Ainsi, les mesures à plus haute densité ne sont d'aucune utilité pour la détermination des premiers coefficients A_R et A_ϵ . Pour conserver l'avantage des hautes densités atteintes ici et pouvoir utiliser un plus grand nombre de données en fonction de la densité pour déterminer A_R et A_ϵ , il est plus intéressant d'utiliser une autre représentation proposée par Achtermann et al.[5] pour la réfractivité et que l'on peut transposer à la constante diélectrique. On a alors les expressions suivantes (voir les appendices A et B):

$$LL \frac{RT}{P} = A_R + \frac{B_R - A_R B_P}{A_R} LL + \frac{A_R C_R + A_R^2 B_P^2 - B_R^2 - A_R^2 C_P}{A_R^3} LL^2 + \dots \quad (4.4)$$

$$CM \frac{RT}{P} = A_\epsilon + \frac{B_\epsilon - A_\epsilon B_P}{A_\epsilon} CM + \frac{A_\epsilon C_\epsilon + A_\epsilon^2 B_P^2 - B_\epsilon^2 - A_\epsilon^2 C_P}{A_\epsilon^3} CM^2 + \dots \quad (4.5)$$

Avec ces relations, les courbes sont beaucoup plus douces et un développement à l'ordre 2 est susceptible d'accepter un plus grand nombre de points, entraînant une meilleure précision. Nous avons adopté ces représentations pour détermination de A_ϵ et A_R . Les figures (4.8), (4.9), (4.10), (4.11), (4.12) et (4.13) donnent respectivement les courbes de $LL*(RT/P)$ en fonction de LL et

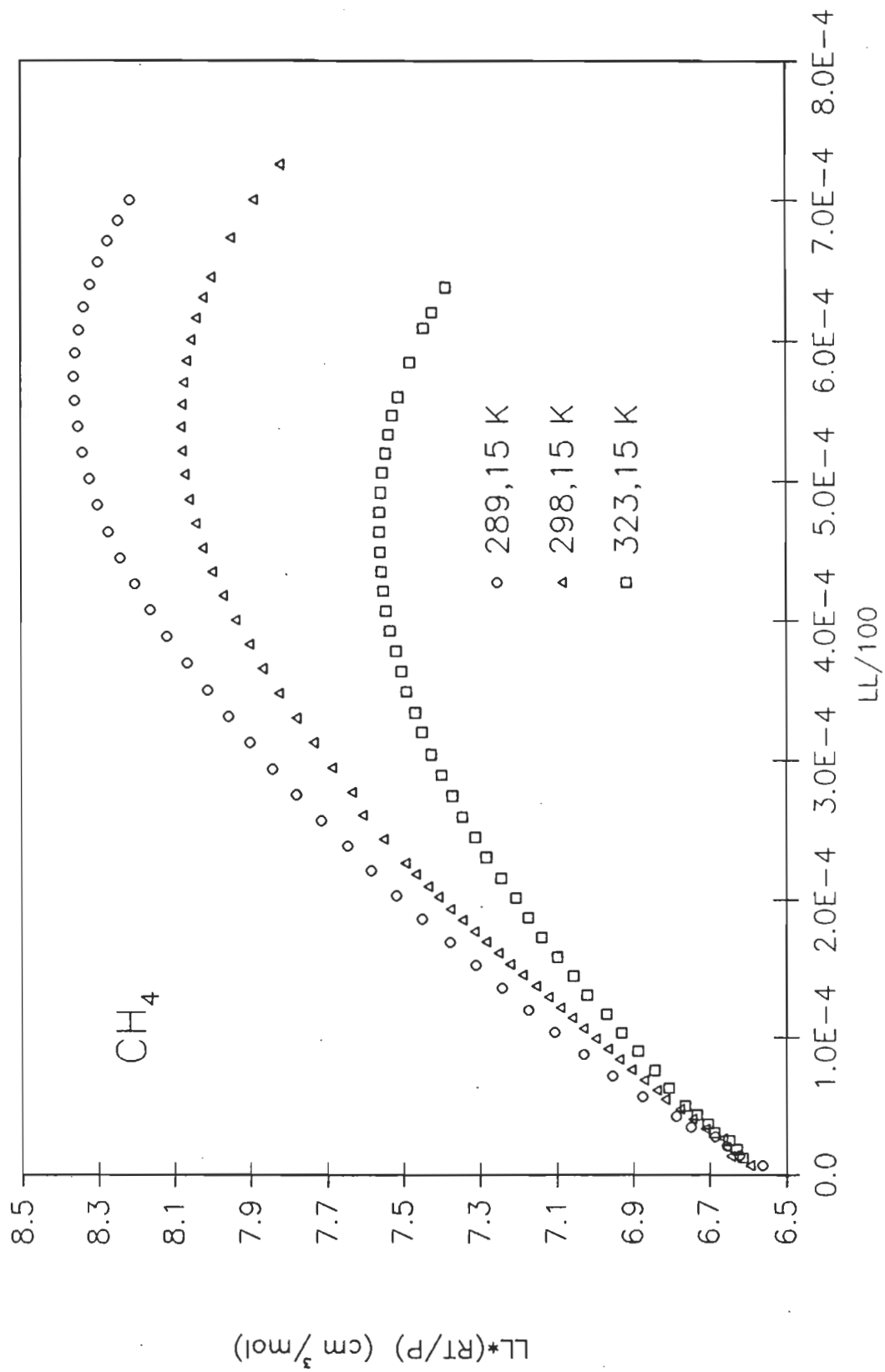


FIGURE 4.8: Courbes de $LL^*(RT/P)$ en fonction de LL .

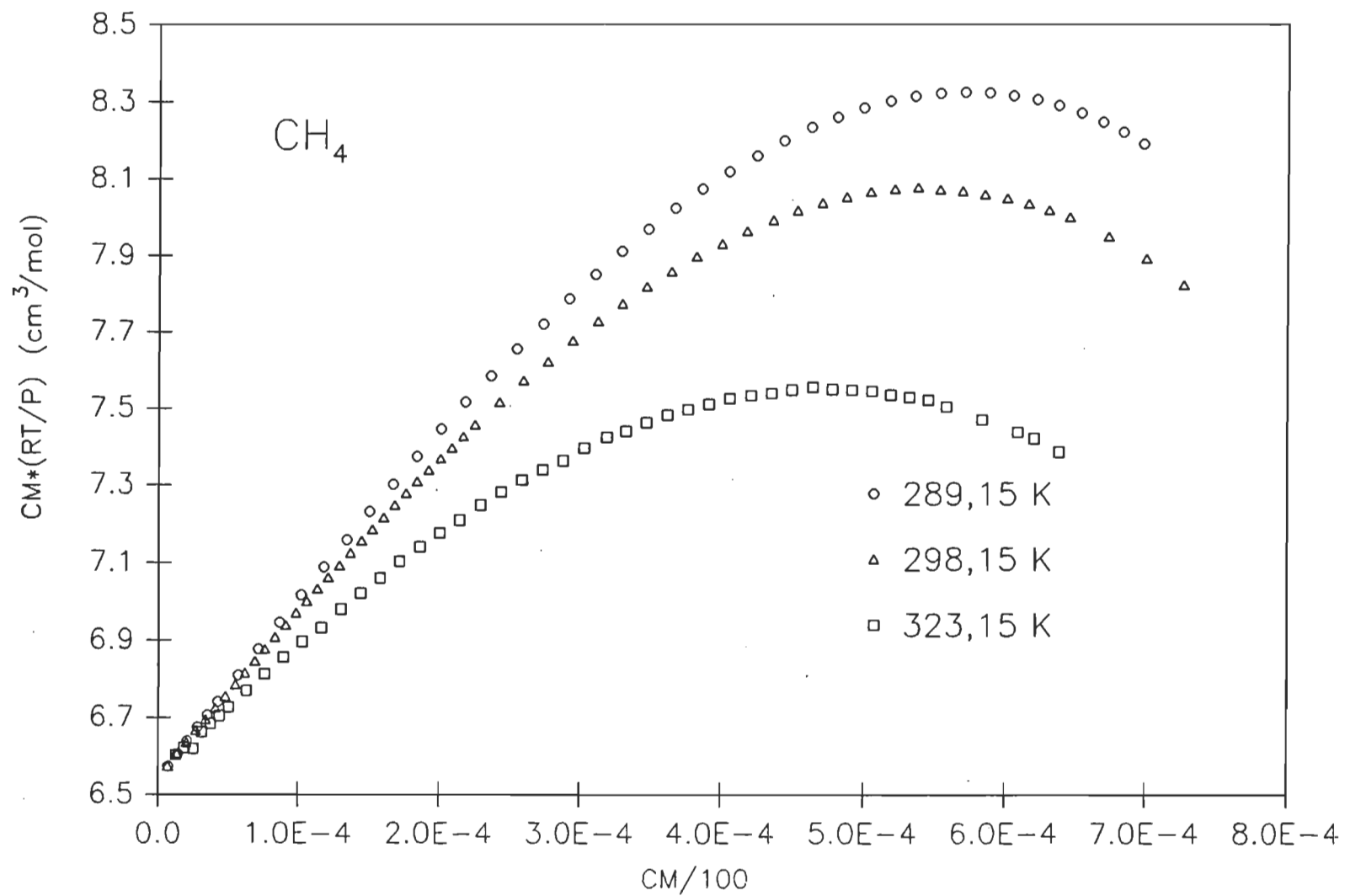


FIGURE 4.9: Courbes de $CM^*(RT/P)$ en fonction de CM .

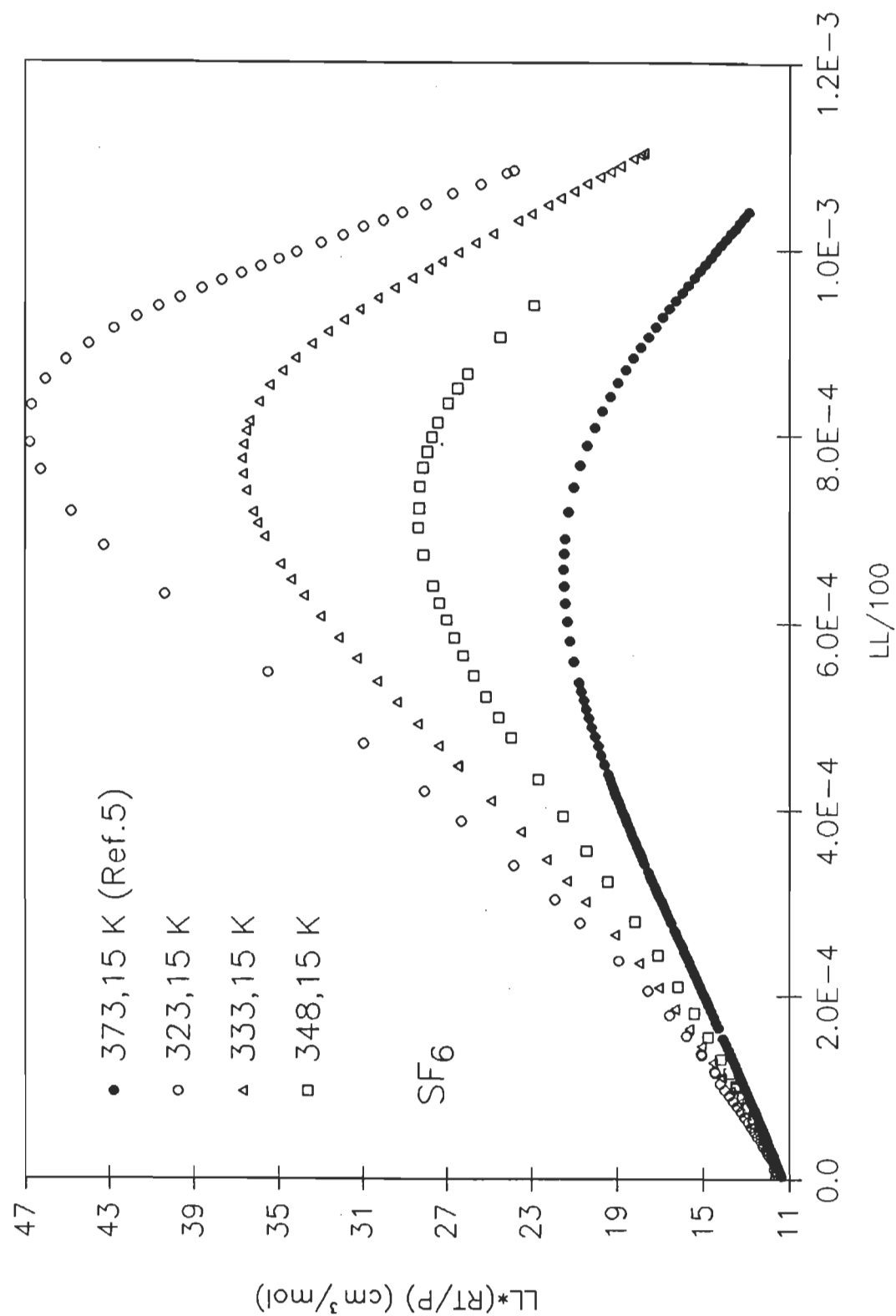


FIGURE 4.10: Courbes de $LL^*(RT/P)$ en fonction de LL .

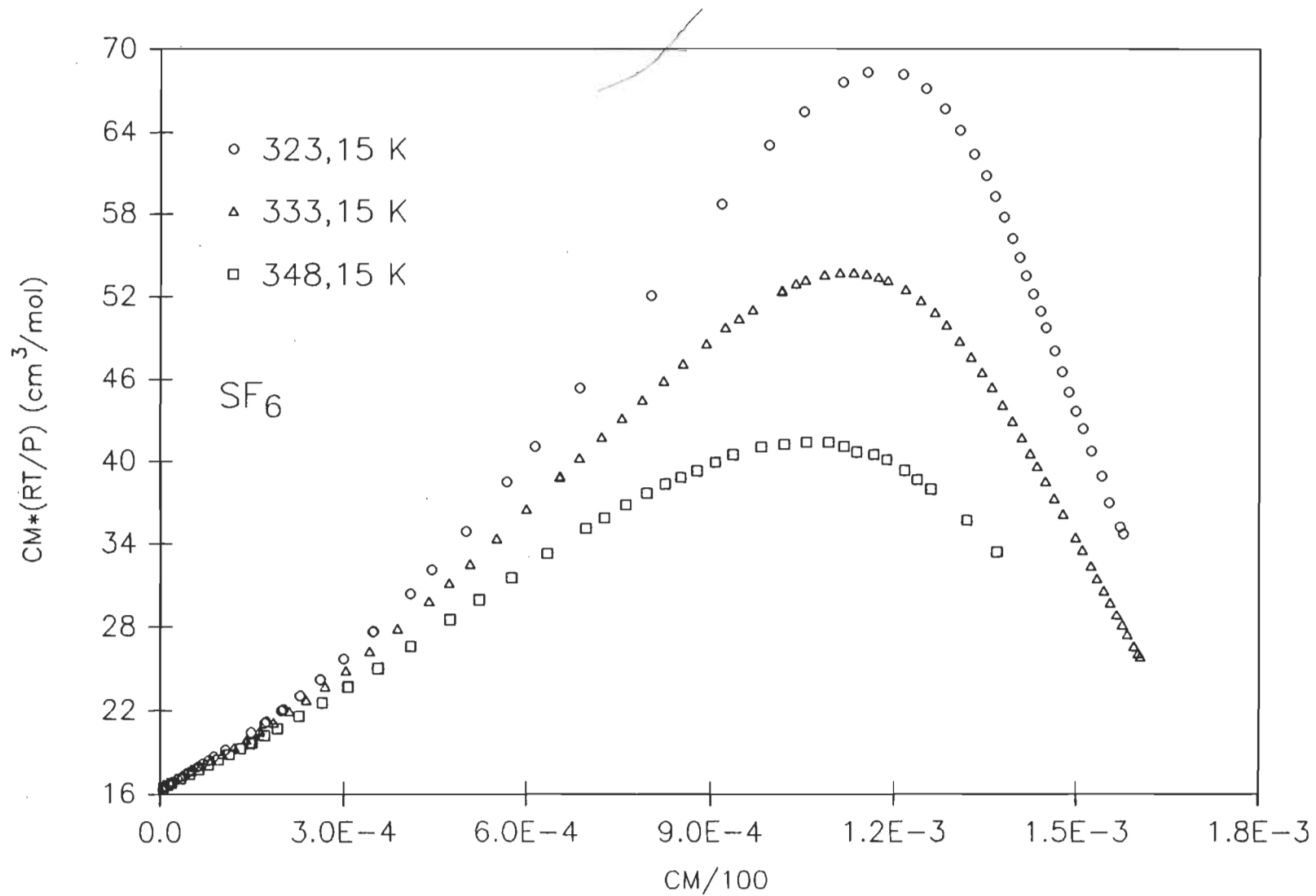


FIGURE 4.11: Courbes de $CM^*(RT/P)$ en fonction de CM .

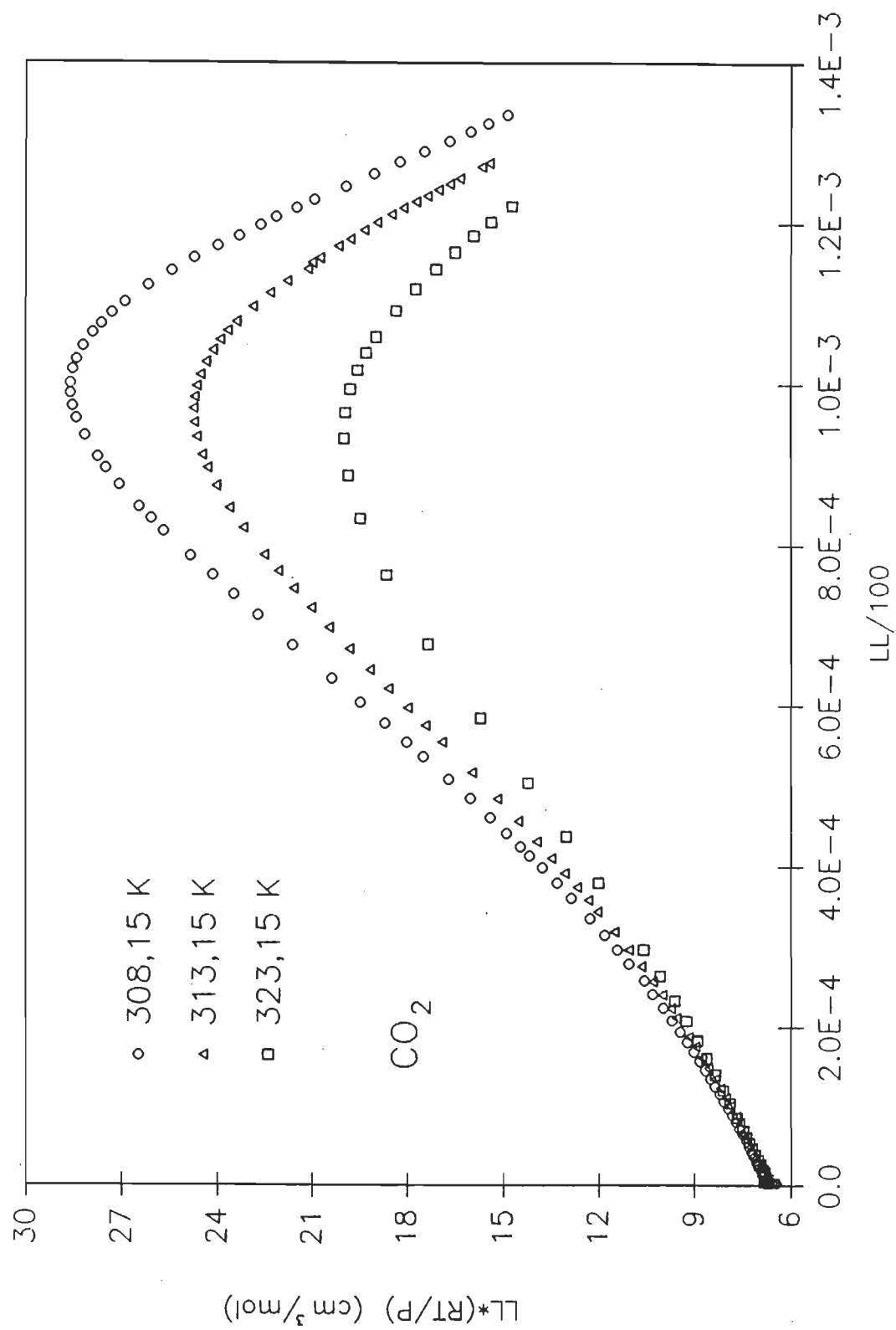


FIGURE 4.12 : Courbes de $LL^*(RT/P)$ en fonction de LL .

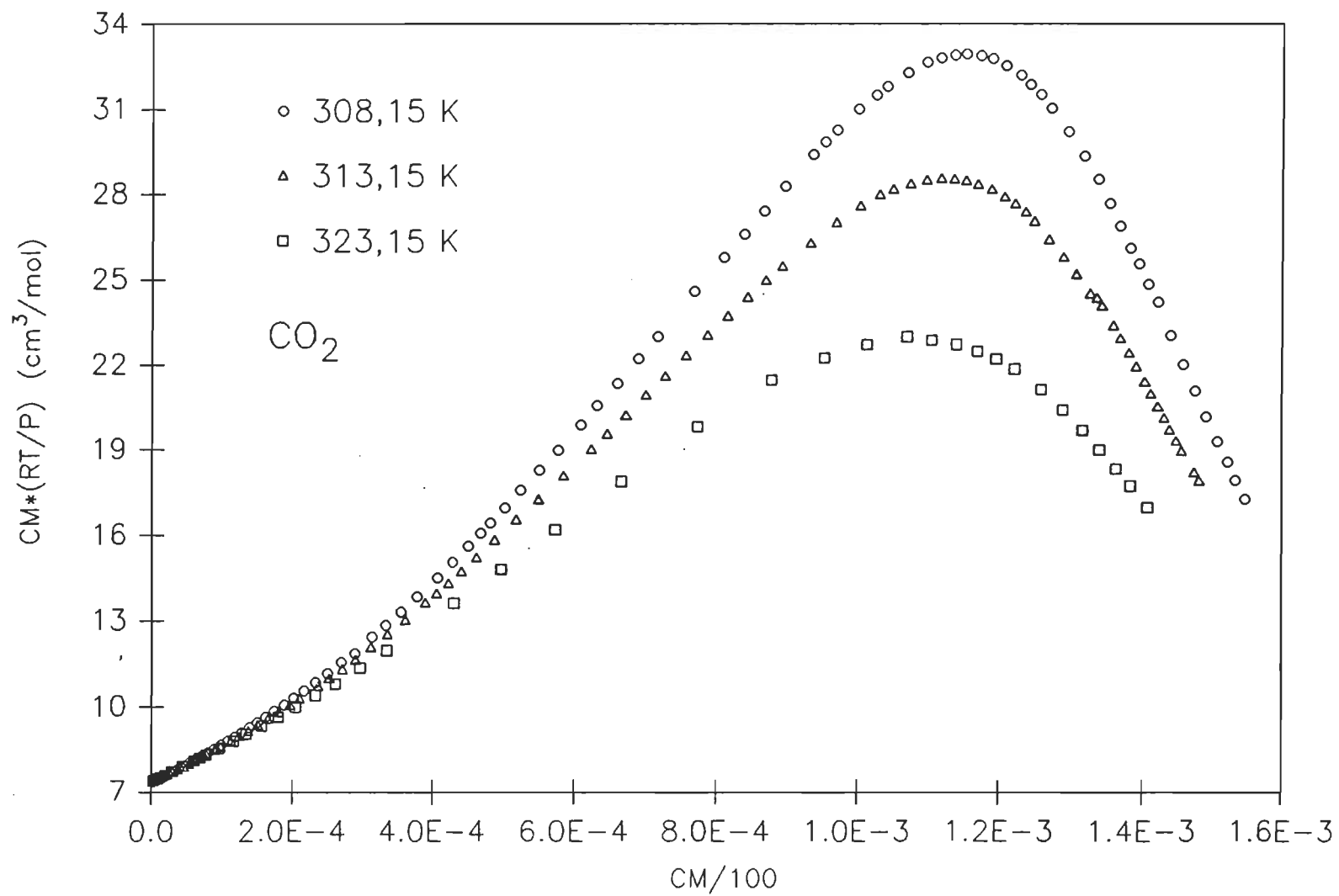


FIGURE 4.13: Courbes de $CM^*(RT/P)$ en fonction de CM .

$CM \cdot (RT/P)$ en fonction de CM pour CH_4 , SF_6 et CO_2 . En utilisant les équations (4.4) et (4.5), au lieu des expressions (4.1) et (4.2), nous avons pu employer environ 2 fois plus de points pour la détermination des coefficients A_R ou A_ϵ de SF_6 et CO_2 et tous les points expérimentaux pour CH_4 .

4.1.2 DETERMINATION DES PREMIERS COEFFICIENTS DU VIRIEL A_R ET A_ϵ

Nous avons procédé selon un paramétrage polynômial de degré 2 pour évaluer les premiers coefficient du viriel A_R et A_ϵ . La valeur de A_R est donnée par l'ordonnée à l'origine de la courbe représentative de l'équation (4.4) et celle de A_ϵ est donnée par l'ordonnée à l'origine de la courbe représentative de l'équation (4.5). Le nombre de points à considérer est déterminé par un test statistique en χ^2 . Les résultats sont consignés dans le tableau (4.1) où l'incertitude annoncée correspond à trois déviations standards.

4.1.3 DETERMINATION DES DEUXIEMES ET TROISIEMES COEFFICIENTS B_{LL} , B_{CM} , C_{LL} ET C_{CM}

Habituellement, la méthode différentielle ([2], [3], [5],

TABLEAU 4.1

Nos valeurs des premiers coefficients du viriel de l'indice de réfraction (A_R) et de la constante diélectrique (A_ϵ).

Gaz	T(K)	A_R (cm ³ /mol)	A_ϵ (cm ³ /mol)
CH ₄	289,15	6,556±0,015	6,544±0,003
	298,15	6,559±0,015	6,547±0,003
	323,15	6,570±0,015	6,549±0,003
SF ₆	323,15	11,329±0,015	16,534±0,003
	333,15	11,330±0,015	16,527±0,004
	348,15	11,339±0,015	16,517±0,004
CO ₂	308,15	6,664±0,015	7,356±0,003
	313,15	6,633±0,015	7,355±0,003
	323,15	6,649±0,015	7,405±0,003

[6] et [7]) est préconisée pour obtenir B_R ou B_ϵ et C_R ou C_ϵ sans devoir connaître la densité. Pour ce faire, on doit disposer de deux cellules optiques ou diélectriques identiques. Dans notre cas, cela aurait nécessité l'utilisation de quatre cellules. Il y a alors risque de gradients de pression et de température. Nous avons préféré opter pour un montage plus simple. Même si nous ne pouvons pas obtenir B_R et B_ϵ avec précision, ce montage nous permet, comme le montre ce qui suit de déterminer les coefficients des équations (4.4) et (4.5), i.e. les coefficients B_{LL} , C_{LL} et B_{CM} , C_{CM} définis par les relations suivantes:

$$B_{LL} = \frac{B_R - A_R B_P}{A_R} \quad (4.6)$$

$$C_{LL} = \frac{A_R C_R - B_R^2 + A_R^2 (B_P^2 - C_P)}{A_R^3} \quad (4.7)$$

$$B_{CM} = \frac{B_\epsilon - A_\epsilon B_P}{A_\epsilon} \quad (4.8)$$

$$C_{CM} = \frac{A_\epsilon C_\epsilon - B_\epsilon^2 + A_\epsilon^2 (B_P^2 - C_P)}{A_\epsilon^3} \quad (4.9)$$

Pour déterminer ces coefficients, on étudie les variations en fonction de LL et de CM des fonctions suivantes:

$$\frac{LL \frac{RT}{P} - A_R}{LL} = B_{LL} + C_{LL} LL + \dots \quad (4.10)$$

$$\frac{CM \frac{RT}{P} - A_{\epsilon}}{CM} = B_{CM} + C_{CM} CM + \dots \quad (4.11)$$

Les premiers points généralement trop bruiteux, à cause de la faible précision obtenue à basse densité, sont éliminés. On obtient les valeurs de B_{LL} , C_{LL} , B_{CM} et C_{CM} par régression pour chacune de 3 molécules. Les résultats sont présentés dans les tableaux (4.2) et (4.3).

4.2 DETERMINATION DE LA DENSITE

Comme il a été mentionné dans la section 2.4, on peut déduire la valeur de la densité à partir de l'indice de réfraction (4.12) et de la constante diélectrique (4.13):

$$\rho_{LL} = \frac{1}{A_R} LL - \frac{B_R}{A_R^3} LL^2 + \frac{2B_R^2 - A_R C_R}{A_R^5} LL^3 + \dots \quad (4.12)$$

$$\rho_{CM} = \frac{1}{A_{\epsilon}} CM - \frac{B_{\epsilon}}{A_{\epsilon}^3} CM^2 + \frac{2B_{\epsilon}^2 - A_{\epsilon} C_{\epsilon}}{A_{\epsilon}^5} CM^3 + \dots \quad (4.13)$$

Les figures (4.14), (4.15) et (4.16) présentent ρ_{LL} en fonction de la pression respectivement pour CH_4 , SF_6 et CO_2 . De plus, à titre de comparaison, nous avons inclus quelques valeurs de la littérature pour indiquer qu'il existe un bon accord entre nos points et ceux obtenus par d'autres auteurs.

TABLEAU 4.2

Nos valeurs des deuxième (B_{LL}) et troisième (C_{LL}) coefficients.

Gaz	T(K)	B_{LL} (cm ³ /mol)	C_{LL} (cm ³ /mol)
CH ₄	289,15	50,0±1,0	-10,0±2,0
	298,15	44,0±1,0	-80,7±3,0
	323,15	36,1±1,0	-166,0±3,0
SF ₆	323,15	231,5±3,3	3335±45
	333,15	216,7±2,0	2823±75
	348,15	185,8±5,0	1950±85
CO ₂	308,15	114,4±4,5	1595±69
	313,15	109,0±4,2	1358±68
	323,15	101,6±1,0	997±24

TABLEAU 4.3

Nos valeurs des deuxième (B_{CM}) et troisième (C_{CM}) coefficients.

Gaz	T(K)	B_{CM} (cm ³ /mol)	C_{CM} (cm ³ /mol)
CH ₄	289,15	46,9±1,0	-15,0±2,0
	298,15	44,6±1,0	-94,2±3,0
	323,15	36,0±1,0	-184,0±3,0
SF ₆	323,15	216,5±3,3	2968±42
	333,15	210,5±7,5	2030±75
	348,15	185,0±7,0	1926±80
CO ₂	308,15	118,9±4,0	1398±27
	313,15	115,4±2,1	1165±18
	323,15	110,8±1,0	768±24

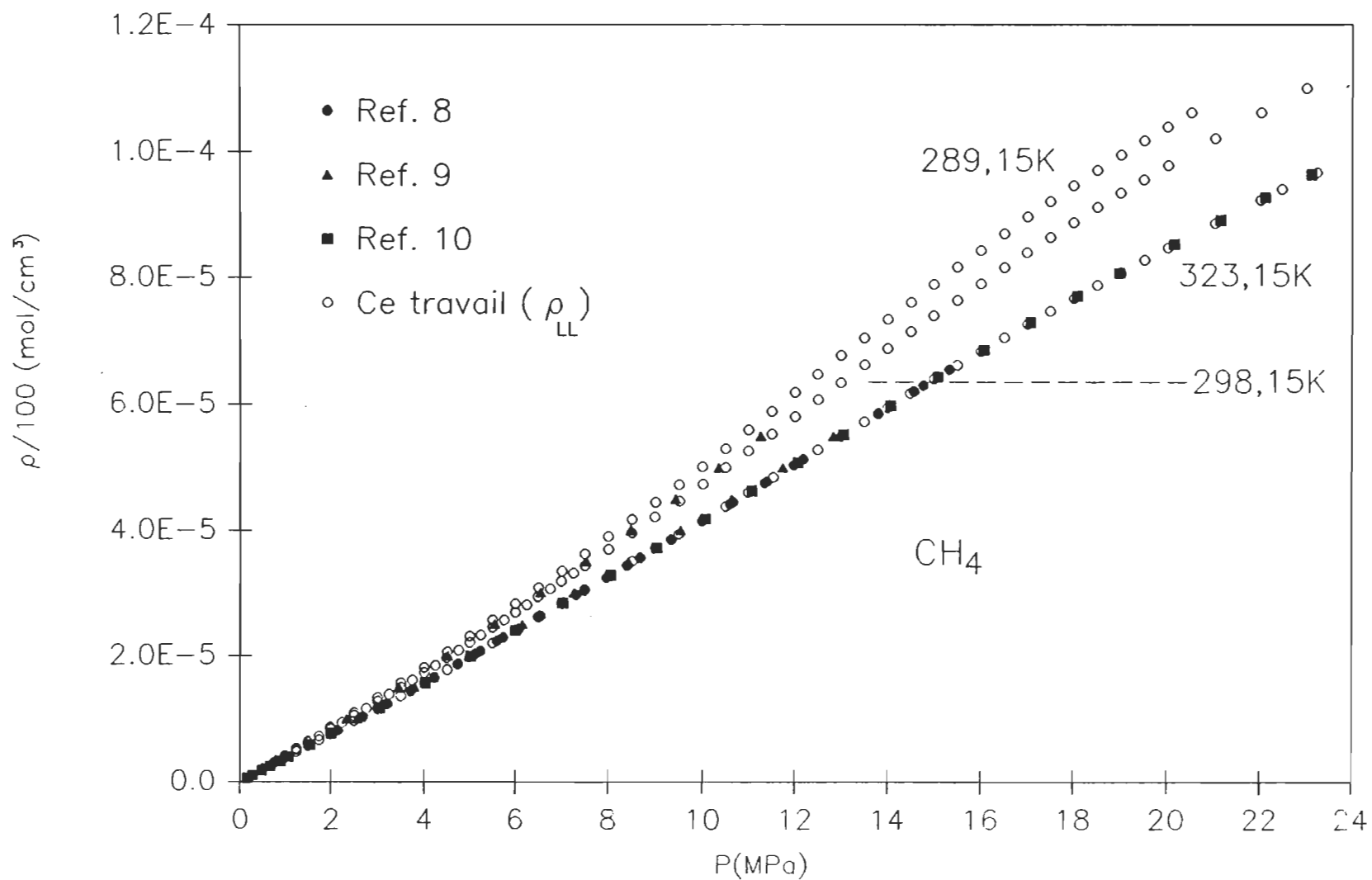


FIGURE 4.14: Variation en fonction de la pression de la densité calculée à partir de la mesure optique et comparaison avec des valeurs de la littérature.

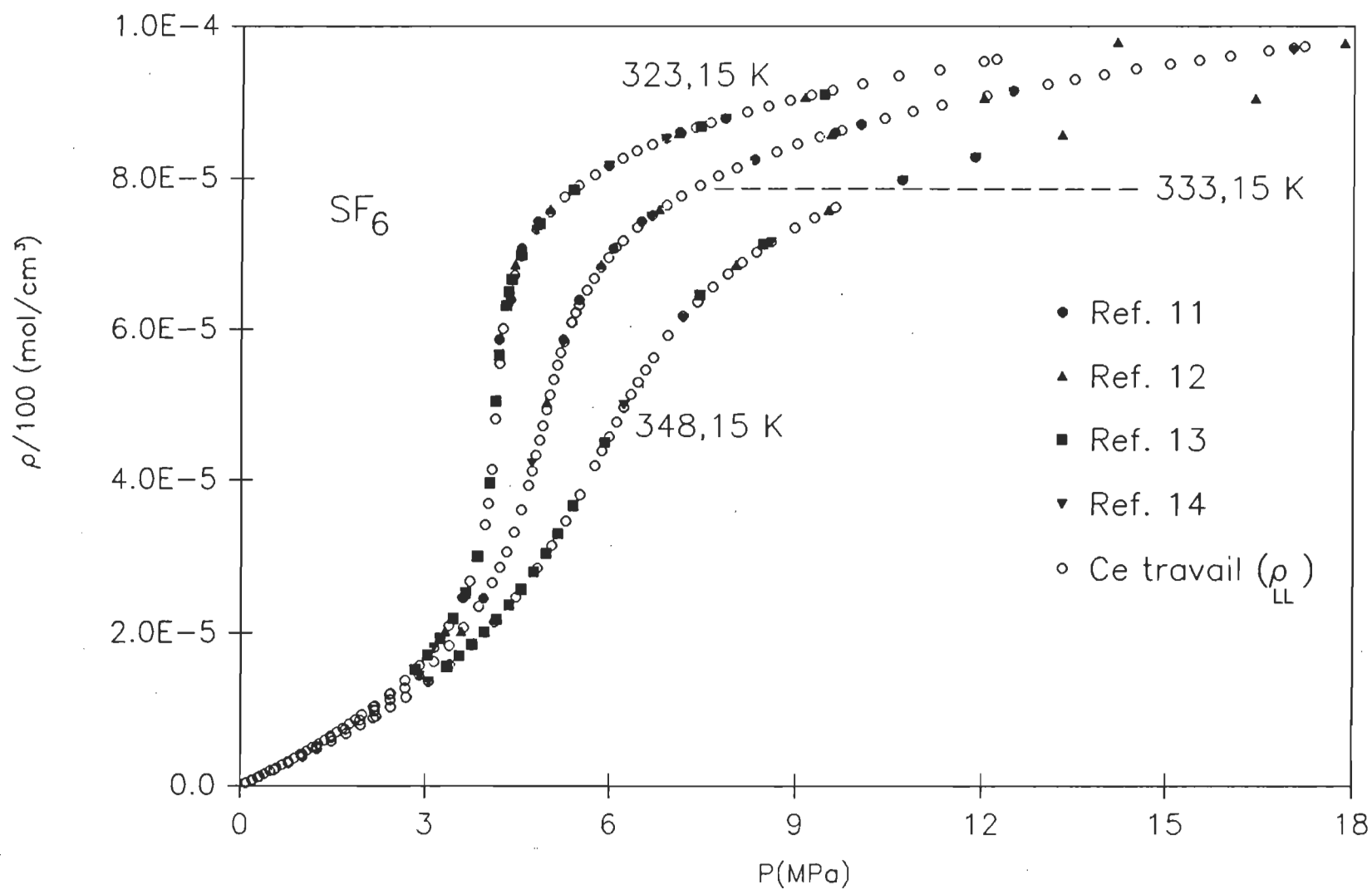


FIGURE 4.15: Variation en fonction de la pression de la densité calculée à partir de la mesure optique et comparaison avec des valeurs de la littérature.

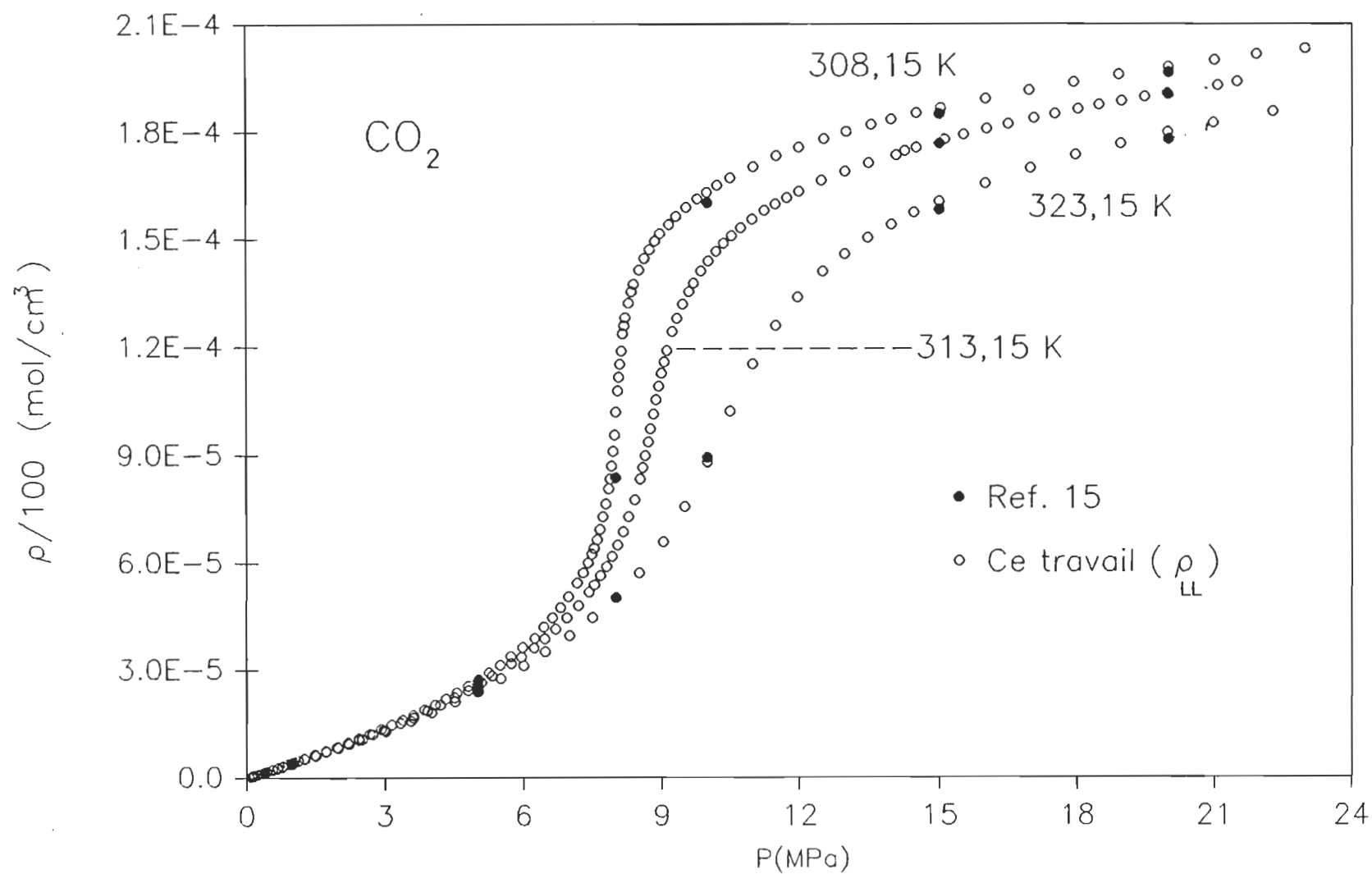


FIGURE 4.16: Variation en fonction de la pression de la densité calculée à partir de la mesure optique et comparaison avec des valeurs de la littérature.

Notons que nos valeurs de ρ_{LL} et ρ_{CM} (figures 4.17 et 4.18) pour CH_4 et SF_6 coïncident très bien avec les valeurs de la littérature. Par contre, il n'en est pas de même pour CO_2 où, sur la figure (4.19), on constate très nettement que $\rho_{CM} > \rho_{LL}$ au-delà de la densité critique. Cette différence est importante et croît en fonction de la pression. Ce fait sera analysé dans le chapitre consacré à la discussion.

4.3 LES DEUXIEME ET TROISIEME COEFFICIENTS DU VIRIEL DE PRESSION

La compressibilité se développe en puissance de la densité. Nous pouvons donc ici exprimer la compressibilité à partir de l'une des deux densités déterminées précédemment. Si nous déterminons la densité soit de la mesure optique soit de la mesure diélectrique, nous obtenons respectivement les relations suivantes:

$$Z_{LL} = \frac{P}{\rho_{LL} RT} = 1 + B_{PLL}(T) \rho_{LL} + C_{PLL}(T) \rho_{LL}^2 + \dots \quad (4.14)$$

$$Z_{CM} = \frac{P}{\rho_{CM} RT} = 1 + B_{PCM}(T) \rho_{CM} + C_{PCM}(T) \rho_{CM}^2 + \dots \quad (4.15)$$

Les courbes correspondantes aux équations (4.14) et (4.15) sont présentées sur les figures (4.20) et (4.21) pour CH_4 , (4.22) et (4.23) pour SF_6 et (4.24) et (4.25) pour CO_2 .

Un paramétrage polynômial de degré 3 sur l'ensemble de

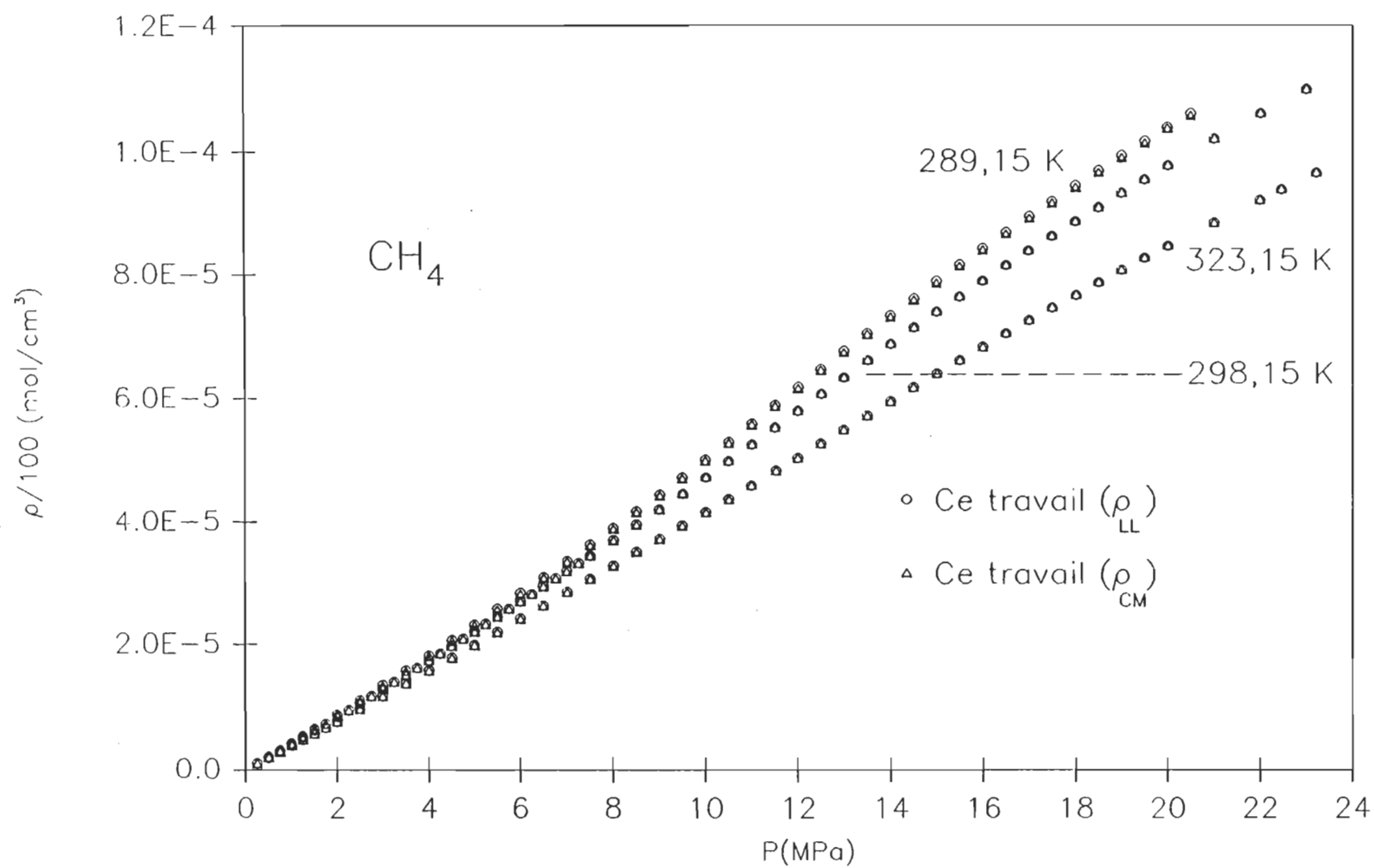


FIGURE 4.17: Comparaison des ρ_{LL} et ρ_{CM} en fonction de la pression.

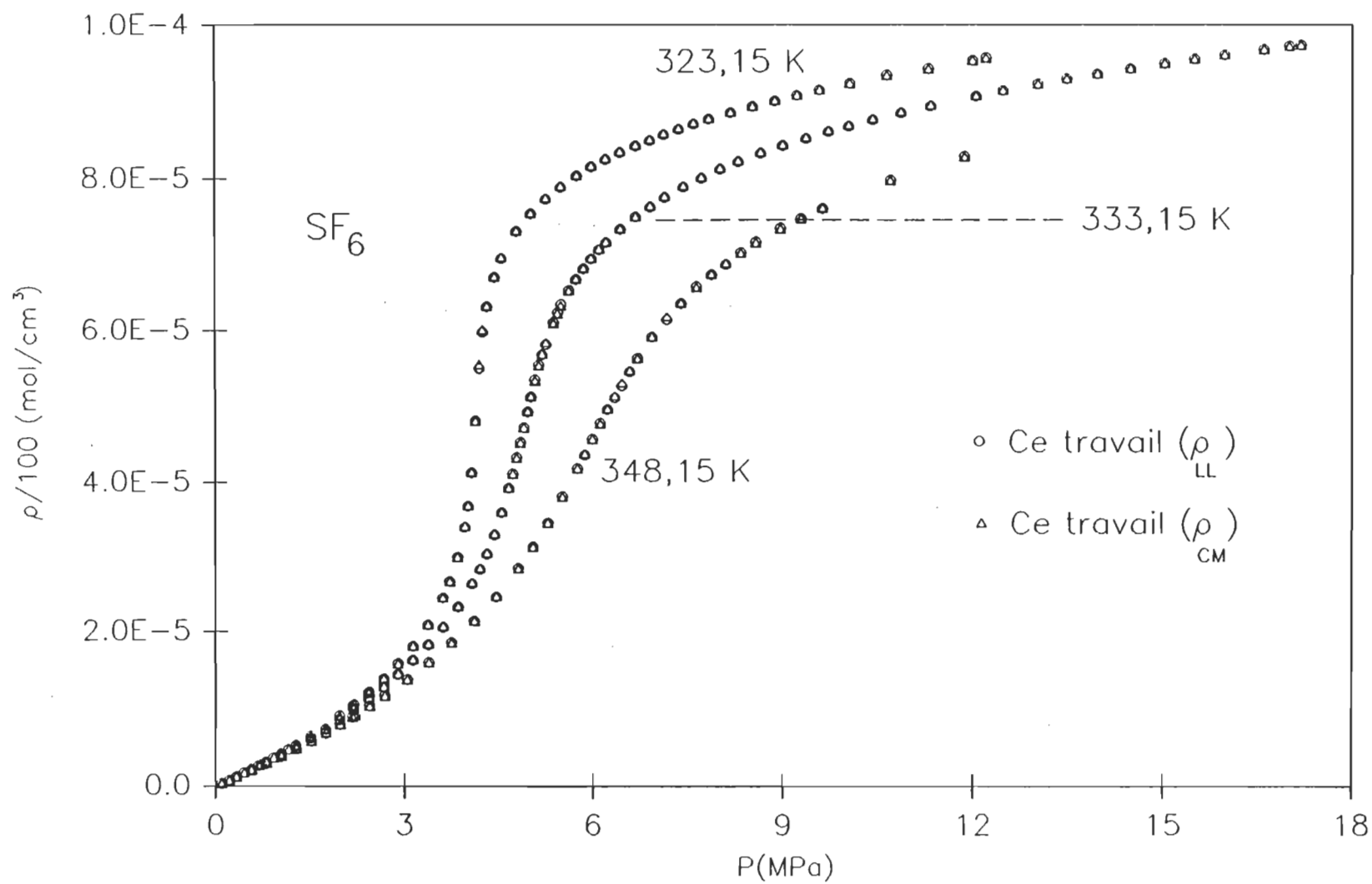


FIGURE 4.18: Comparaison des ρ_{LL} et ρ_{CM} en fonction de la pression.

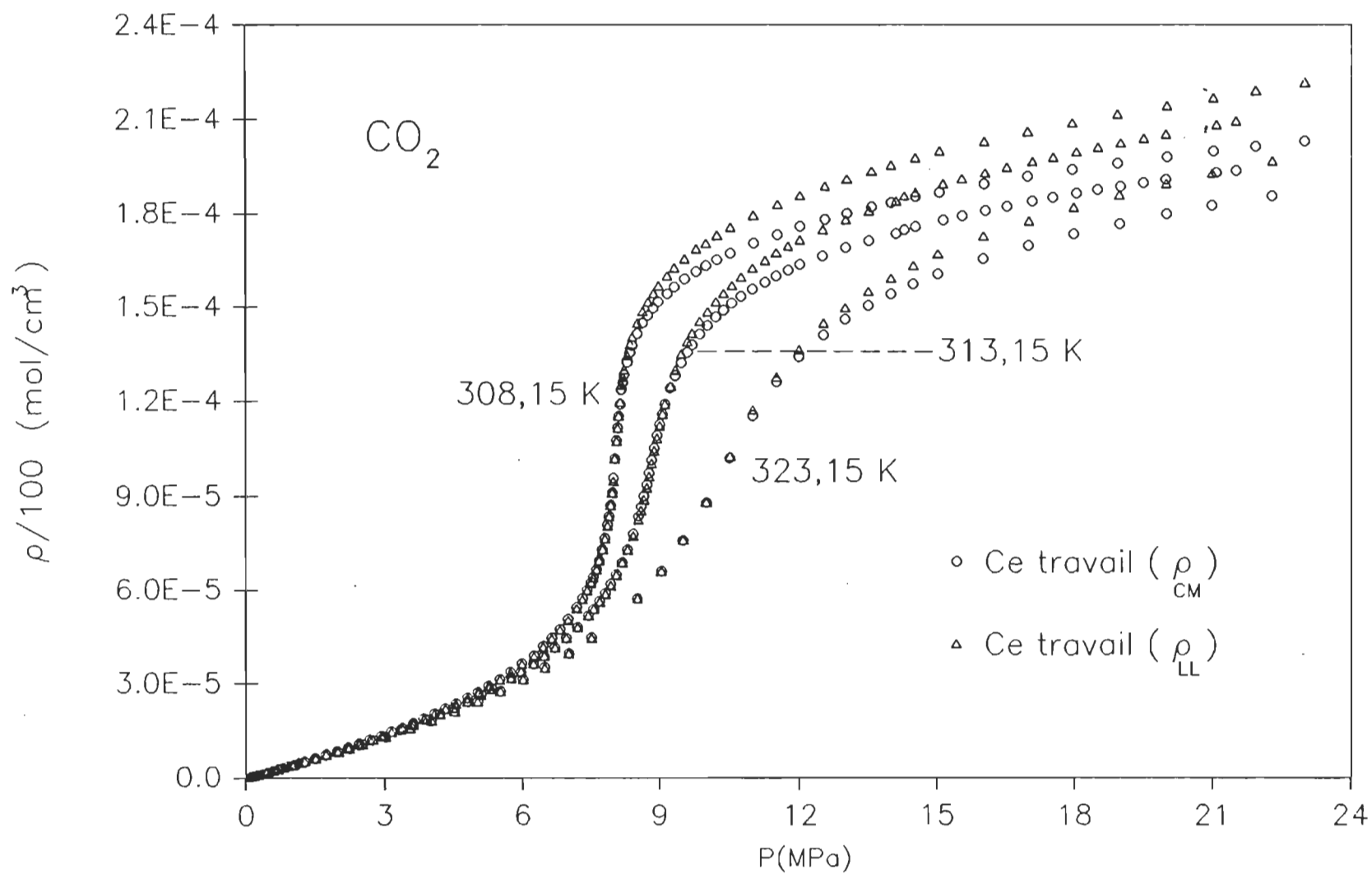


FIGURE 4.19: Comparaison des ρ_{LL} et ρ_{CM} en fonction de la pression.

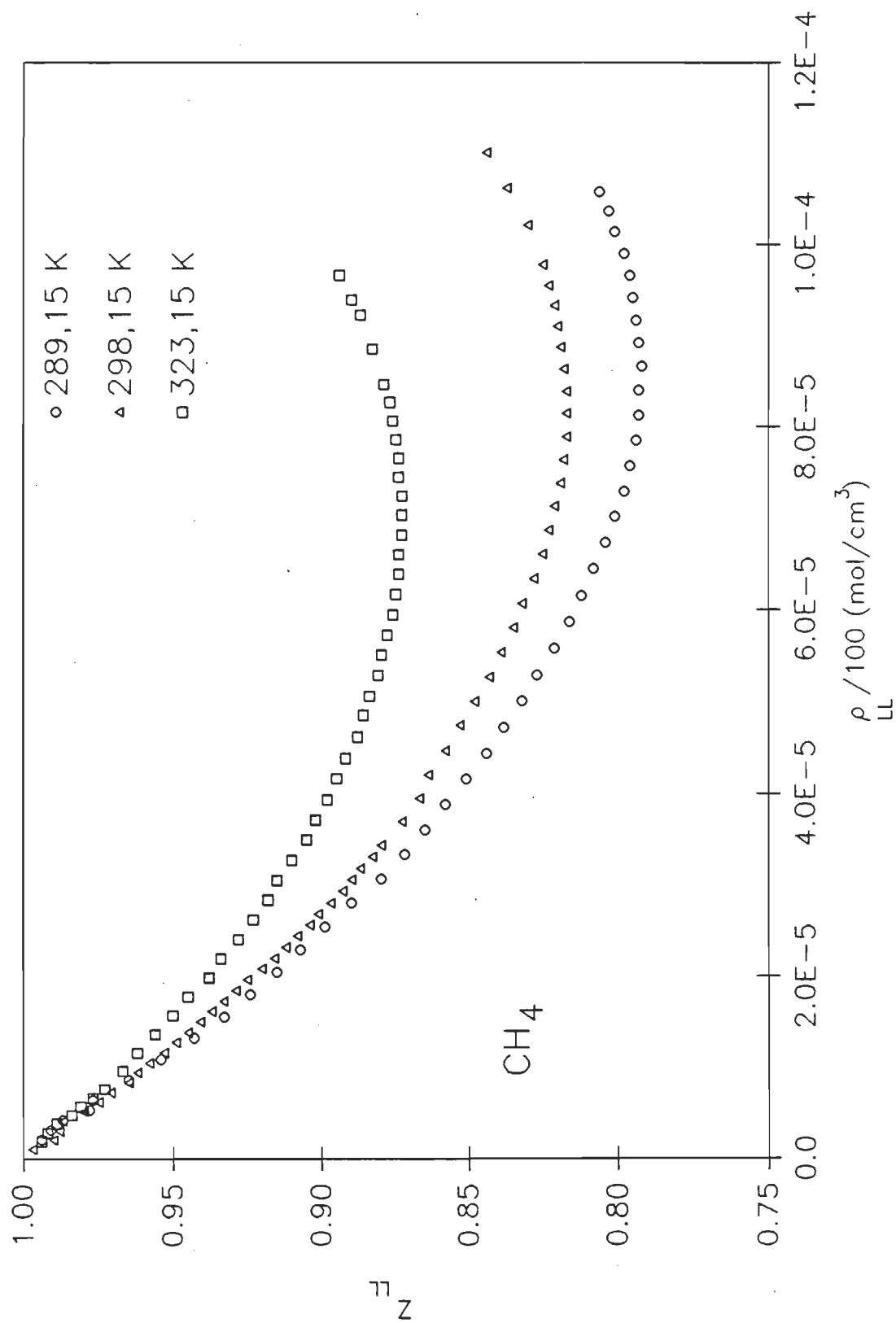


FIGURE 4.20: Courbes de la compressibilité Z_{LL} en fonction de ρ_{LL} .

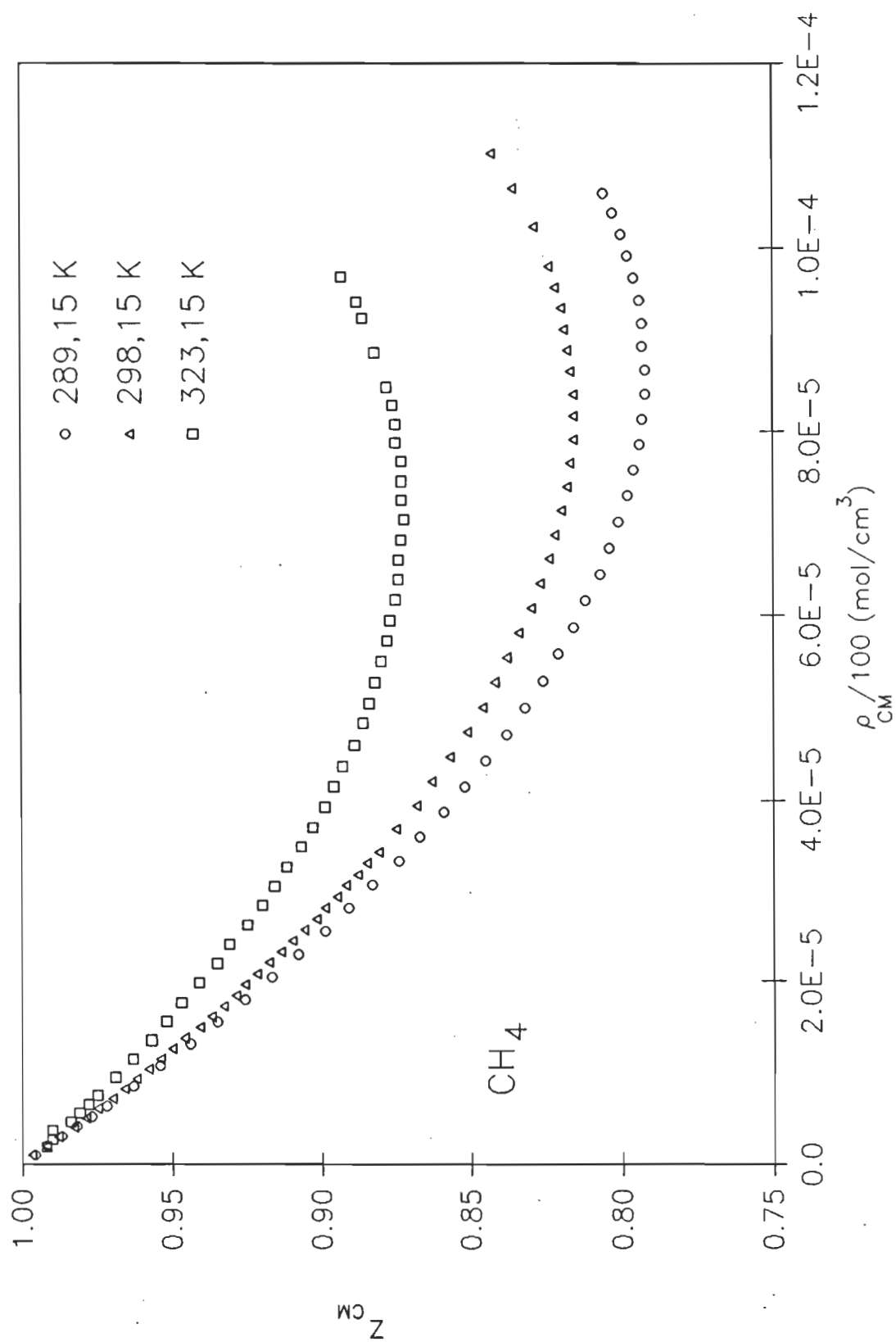


FIGURE 4.21 Courbes de la compressibilité Z_{CM} en fonction de ρ_{CM} .

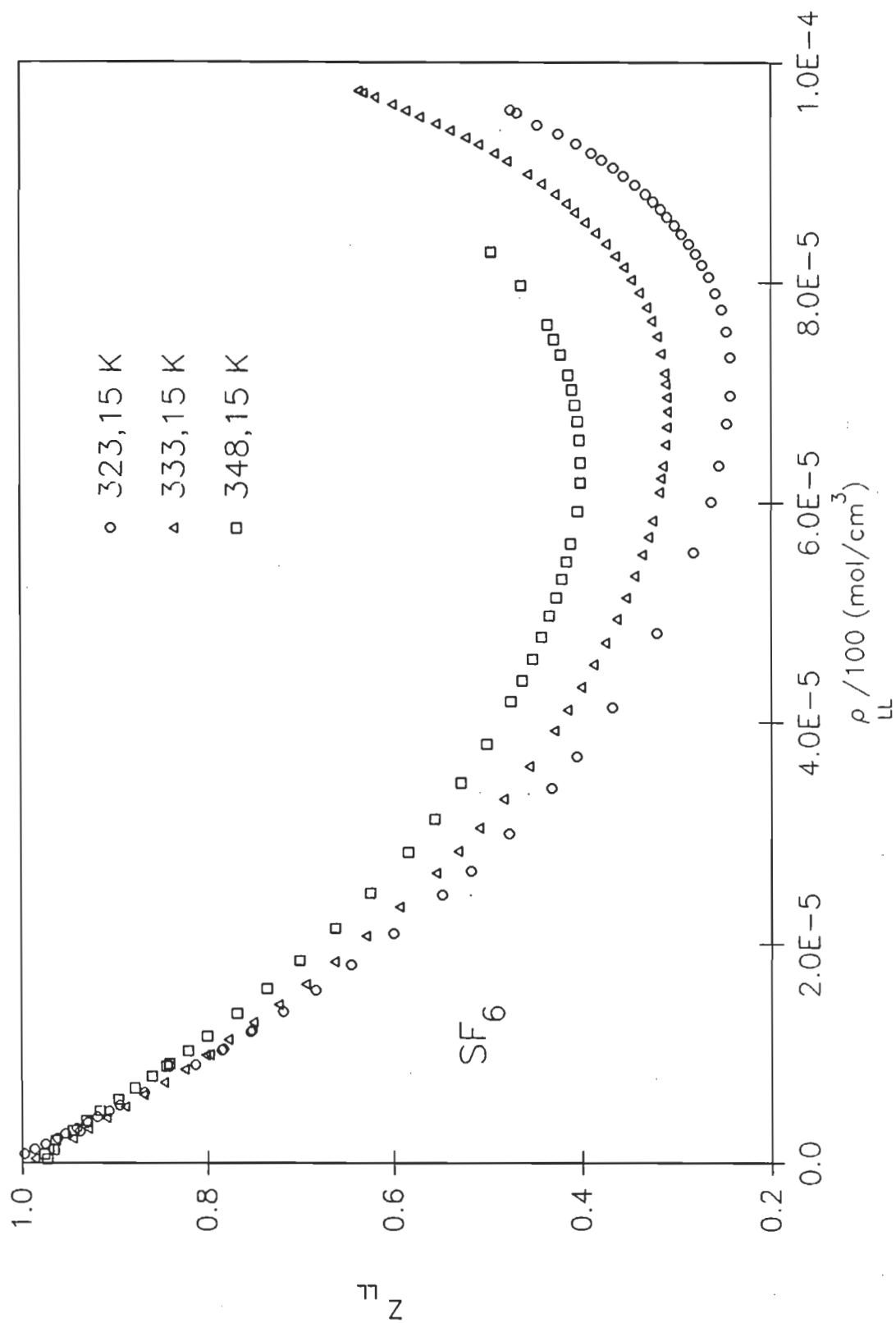


FIGURE 4.22: Courbes de la compressibilité Z_{LL} en fonction de ρ_{LL} .

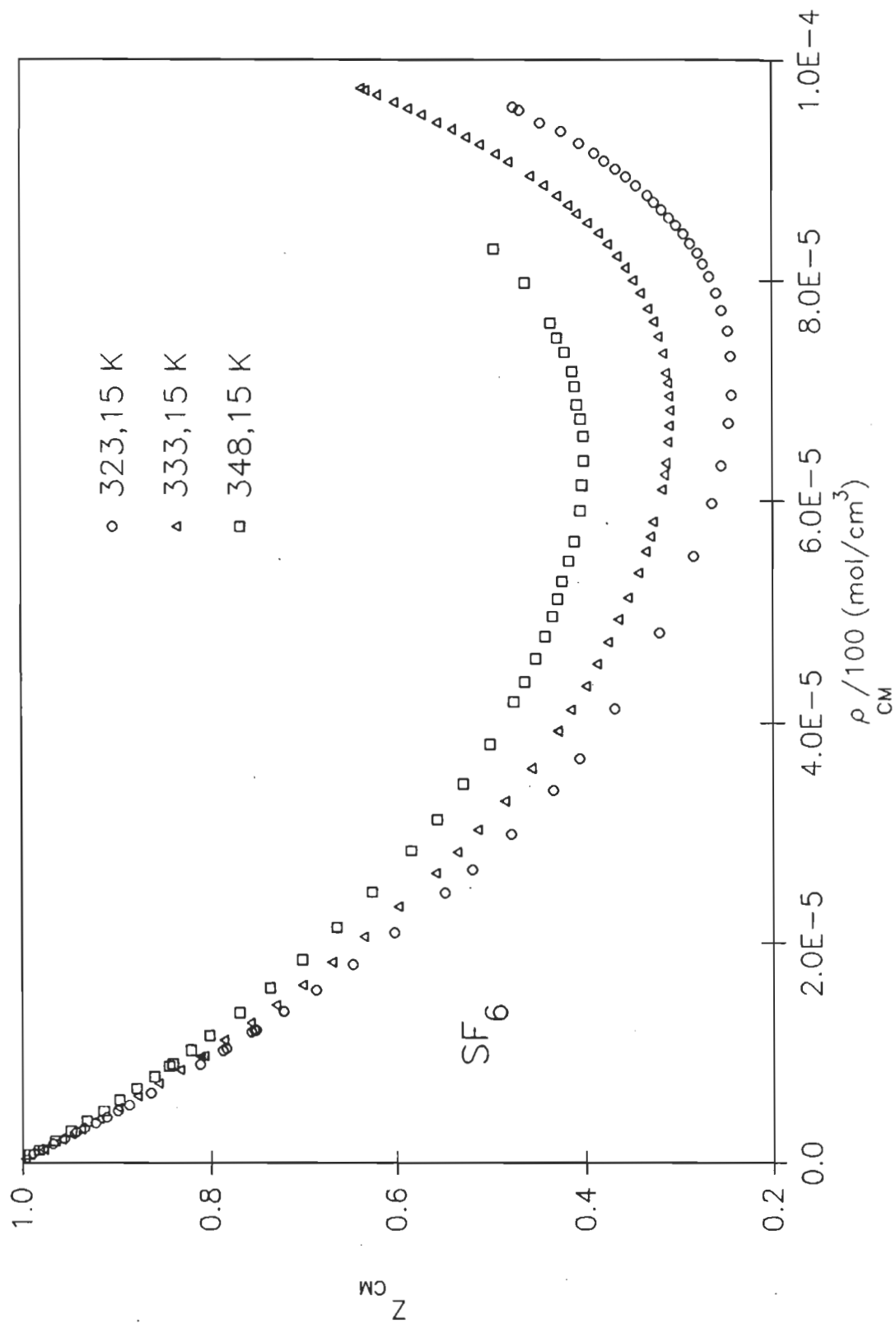


FIGURE 4.23: Courbes de la compressibilité Z_{CM} en fonction de ρ_{CM} .

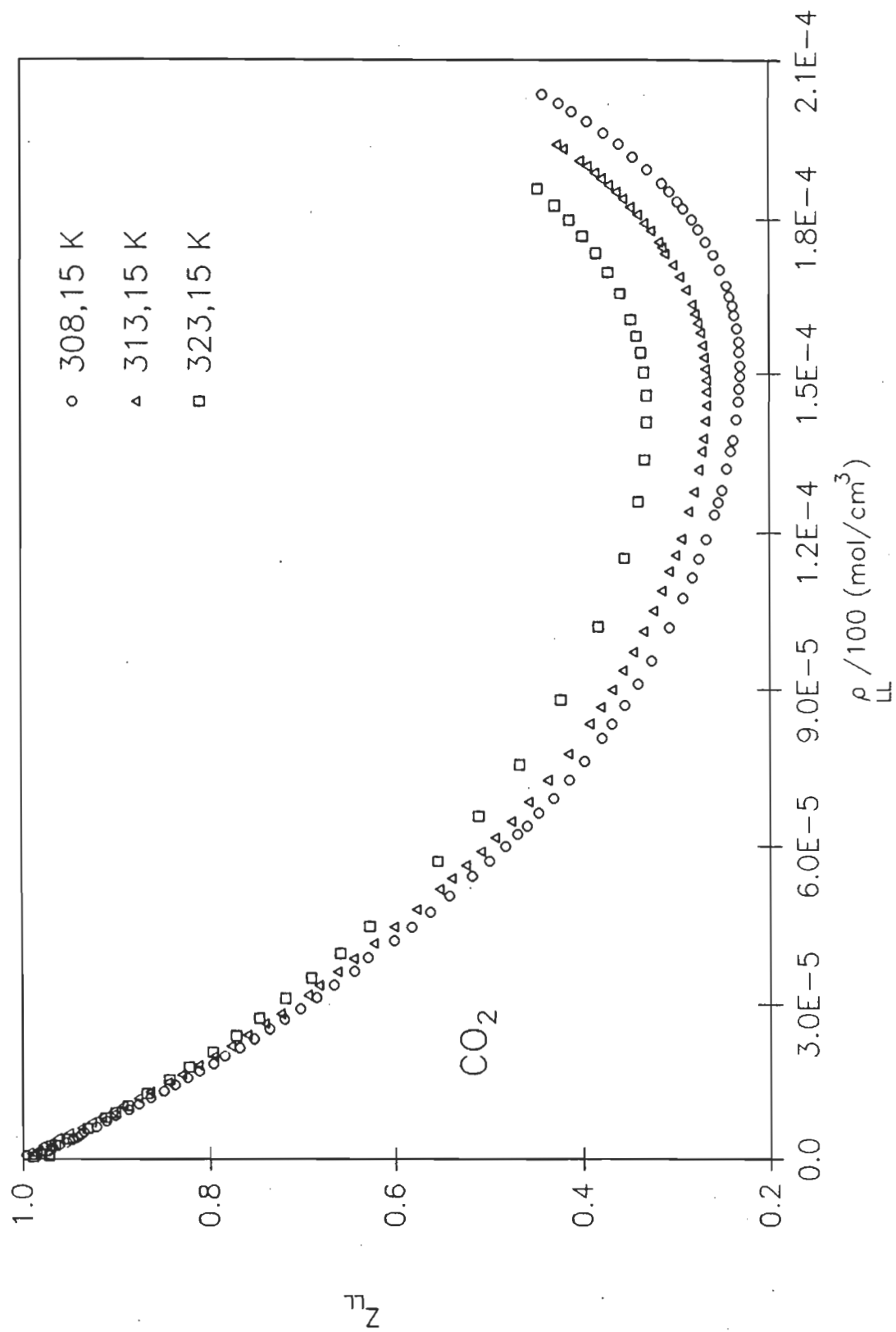


FIGURE 4.24: Courbes de la compressibilité Z_{LL} en fonction de ρ_{LL} .

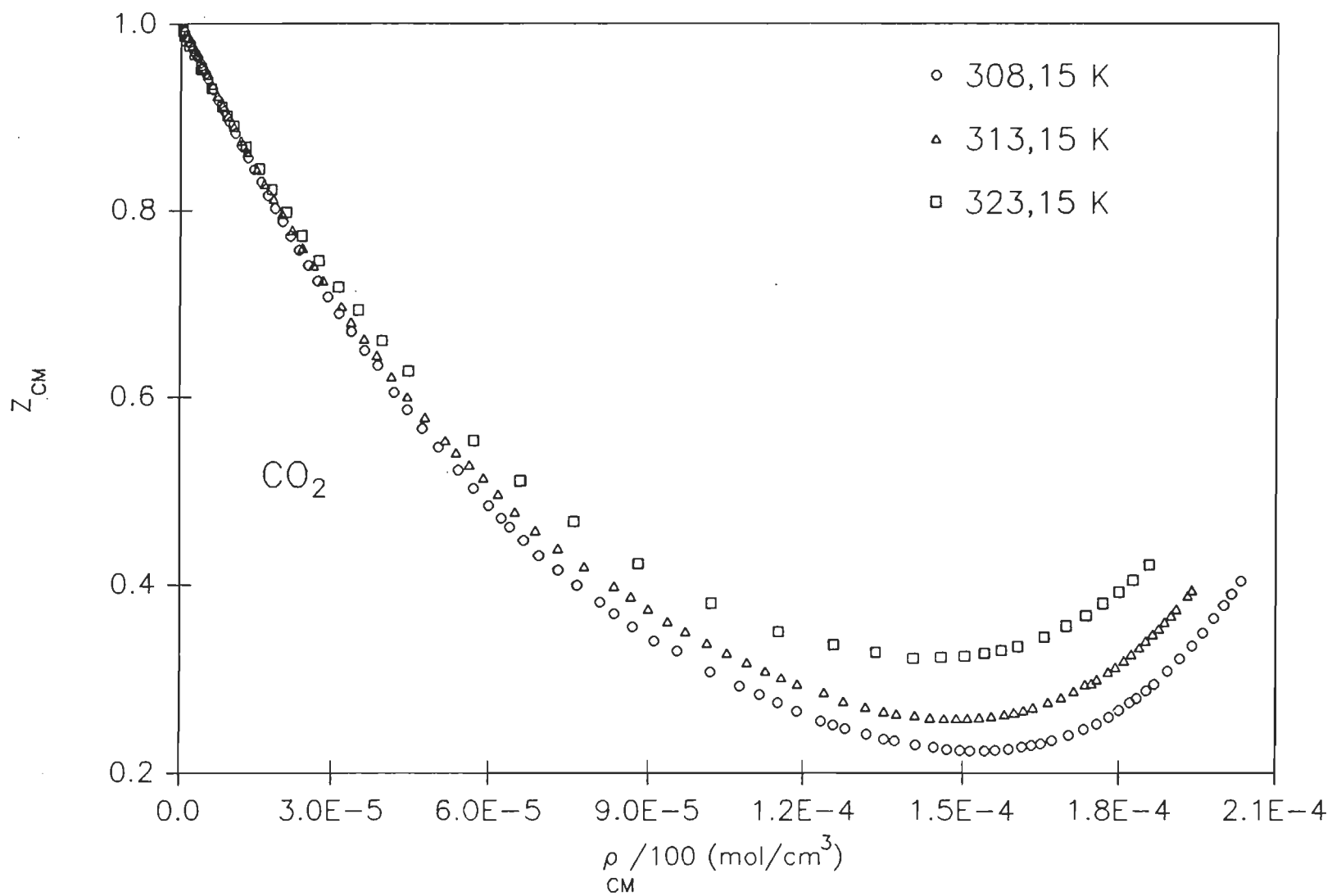


FIGURE 4.25: Courbes de la compressibilité Z_{CM} en fonction de ρ_{CM} .

nos points expérimentaux pour chaque isotherme permet la détermination des deuxième et troisième coefficients du viriel de pression B_{PLL} et C_{PLL} à partir des mesures optiques et B_{PCM} et C_{PCM} à partir des mesures diélectriques.

Comme précédemment, afin d'améliorer la précision, nous avons préféré tracer les fonction suivantes pour déterminer B_{PLL} , C_{PLL} , B_{PCM} et C_{PCM} :

$$\frac{Z_{LL} - 1}{\rho_{LL}} = B_{PLL} + C_{PLL} \rho_{LL} + \dots \quad (4.16)$$

$$\frac{Z_{CM} - 1}{\rho_{CM}} = B_{PCM} + C_{PCM} \rho_{CM} + \dots \quad (4.17)$$

Les tableaux (4.4) et (4.5) présentent respectivement les valeurs de B_{PLL} et C_{PLL} et celles de B_{PCM} et C_{PCM} pour CH_4 , SF_6 et CO_2 à chacune des températures étudiées.

TABLEAU 4.4

Nos valeurs, calculées à partir de la mesure de l'indice de réfraction, des deuxième (B_{PLL}) et troisième (C_{PLL}) coefficients du viriel de pression.

Gaz	T(K)	B_{PLL} (cm ³ /mol)	C_{PLL} (cm ⁶ /mol ²)
CH ₄	289,15	-47,5±0,1	2675±21
	298,15	-43,4±0,9	2558±66
	323,15	-35,8±0,1	2534±18
SF ₆	323,15	-232,8±2,3	17668±244
	333,15	-206,6±1,2	15793±141
	348,15	-191,6±1,8	15394±85
CO ₂	308,15	-115,3±1,2	4735±120
	313,15	-108,0±2,1	4202±120
	323,15	-100,9±2,1	3919±150

TABLEAU 4.5

Nos valeurs, calculées à partir de la mesure de la constante diélectrique, des deuxième (B_{PCM}) et troisième (C_{PCM}) coefficients du viriel de pression.

Gaz	T(K)	B_{PCM} (cm ³ /mol)	C_{PCM} (cm ⁶ /mol ²)
CH ₄	289,15	-45,9±0,7	2512±51
	298,15	-42,9±0,6	2486±36
	323,15	-34,9±0,6	2402±33
SF ₆	323,15	-229,6±2,0	17352±215
	333,15	-210,7±1,2	16155±139
	348,15	-192,7±1,8	15502±142
CO ₂	308,15	-114,26±1,2	4617±48
	313,15	-109,0±3,6	4310±90
	323,15	-100,8±4,5	3725±120

LISTE DES OUVRAGES CITES DANS LE CHAPITRE IV

- 1.- W. Braker et A.L. Mossman, 'Matheson Gas Data Book', 7th editon, Matheson Gas Products (1971).
- 2.- J.M. St-Arnaud et T.K. Bose, J. Chem. Phys., **65**, 4854(1976).
- 3.- T.K. Bose et R.H. Cole, J. Chem. Phys., **52**, 140(1970).
- 4.- T.K. Bose, S. Sochanski et R.H. Cole, J. Chem. Phys., **97**, 3592(1972).
- 5.- H.J. Achtermann, G. Magnus et T.K. Bose, J. Chem. Phys., **96**, 5669(1991).
- 6.- A.D. Buckingham et C. Graham, Proc. Roy. Soc., London, **336A**, 275(1974).
- 7.- J.M. St-Arnaud et T.K. Bose, J. Chem. Phys., **71**, 4961(1979).
- 8.- N.J. Trappeniers, T. Wassenaar et J.C. Abels, Physica, **98A**, 289(1979).
- 9.- D.R. Douslin, R.H. Harrison, R.T. Moore et J.P. McCullogh, J. Chem. Eng. Data, **9**, 358(1960).
- 10.- T.K. Bose, J.M. St-Arnaud, H.J. Achtermann et R. Scharf, Rev. Sci. Instrum. **57**, 26(1986).
- 11.- S.S. Biswas, N.J. Trappeniers et J.H.B. Hoogland, Physica, **126a**, 384(1984).
- 12.- K. Watanabe, H. Watanabe et K. Oguchi, Proceeding 7th editon, Symposium on Thermophysical Properties, (Am. Soc. Mech.

- Eng.), New York, 77(1977).
- 13.- H.P. Clegg, J.S. Vrieta et G. Losa, Chemical Physics, **18**,
341(1976).
- 14.- A. Oda, M. Uematsu et K. Watanabe, Bulletin of the JSME,
26, 1590(1983).
- 15.- S. Angus, B. Armstrong et K.M. de Reuck, IUPAC, International
Thermodynamic Table of the Fluid State, Carbon Dioxide,
Pergamon Press, Oxford, 1976.

CHAPITRE V

DISCUSSION

La discussion porte sur deux points majeurs. Le premier sera consacré à CH_4 qui se conduit comme un gaz légèrement imparfait et le second porte sur SF_6 et CO_2 dont l'étude est faite sur des isothermes supercritiques. A l'intérieur de chaque point, on analysera et on comparera d'abord les premiers coefficients du viriel de réfractivité (A_R) et de la constante diélectrique (A_ϵ). Les deuxièmes et troisièmes coefficients du viriel de réfractivité et de la constante diélectrique n'ont pas été mesurés dans la présente étude. Par contre, nous avons présenté des résultats pour les coefficients B_{LL} , C_{LL} , B_{CM} et C_{CM} définis respectivement par les relations (4.6), (4.7), (4.8) et (4.9). Une comparaison avec des valeurs de la littérature est présentée. Enfin nous comparons les valeurs des deuxième et troisième coefficients du viriel de pression B_p et C_p déduites de la mesure optique ou de la mesure diélectrique, avec les principaux résultats disponibles. Une discussion particulière est consacrée à CO_2 pour lequel la densité obtenue à partir de la mesure diélectrique a été trouvée supérieure à celle déduite de la mesure optique pour une densité supérieure à la densité critique. En conséquence, nous avons considéré pour CO_2 seulement les points qui précèdent la densité critique.

5.1 CH₄

5.1.1 COEFFICIENTS A_R ET A_ϵ

Nos résultats déjà présentés dans la section de résultats expérimentaux (Chap. 4) sont repris ici et comparés à des valeurs de la littérature dans les tableaux (5.1) pour A_R et (5.2) pour A_ϵ .

La valeur de A_R donnée par Olson [3] est plus élevée que les autres mais la mesure a été faite avec une source à vapeur de mercure de longueur d'onde 546,2 nm. Les autres valeurs de la littérature correspondantes à $\lambda=633,0$ nm. Elles sont un peu dispersées en fonction de la température alors que d'après la théorie (l'équation (1.8)) A_R ne dépend que faiblement de la température. Nos valeurs augmentent légèrement en fonction de la température, mais toutes se situent bien dans l'intervalle des valeurs de la littérature, soit entre 6,551 cm³/mol et 6,580 cm³/mol.

Les valeurs (A_ϵ) augmentent faiblement avec la température. Ce comportement est similaire à celui des valeurs de St-Arnaud et al. [13] en fonction de la température. Compte tenu des incertitudes, nos valeurs à 298,15 K et à 323,15 K recoupent celles de St-Arnaud et al. [13]. A 289,15 K, nous avons extrapolé les valeurs de St-Arnaud et al. [13] et celles de Bose et al. [14].

TABLEAU 5.1

Comparaison entre nos valeurs de A_R (cm^3/mol) et celles de la littérature pour $\lambda=633.0$ nm.

Gaz	T(K)	Ce travail	Littérature	Référence
CH ₄	289,15	6,556±0,015	-	
	298,15	6,559±0,015	6,578±0,002	1
	298,2	-	6,569±0,007	2
	300	-	6,614±0,006*	3
	302	-	6,553±0,002	4
	323	-	6,576±0,002	5
	323,15	6,570±0,015	6,570±0,002	6
SF ₆	298,15	-	11,34±0,02	7
	298,2	-	11,297±0,011	2
	298,3	-	11,046	8
	318	-	11,009	8
	323,15	11,329±0,015	11,348±0,021	9
	333,15	11,330±0,015	-	
	337,73	-	10,848	8
	348,15	11,339±0,015	-	
	373.15	-	11,323±0,002	5
	"	-	11,6	10

TABLEAU 5.1 (suite)

Gaz	T(K)	Ce travail	Littérature	Référence
CO ₂	298	-	6,590±0,007	2
	299	-	6,650±0,013	7
	308,15	6,664±0,015	-	
	313,15	6,633±0,015	-	
	320	-	6,641±0,003	11
	323,15	6,649±0,015	6,644±0,001	5
	"	-	6,658±0,021	9
	"	-	6,686±0,060	12
	"	-	6,8	10

* $\lambda=546,2$ nm

TABLEAU 5.2

Comparaison entre nos valeurs de A_e (cm^3/mol) et celles de la littérature.

Gaz	T(K)	Ce travail	Littérature	Référence
CH_4	289,15	$6,544 \pm 0,003$	-	
	298,15	$6,547 \pm 0,003$	$6,551 \pm 0,002$	13
	322,5	-	$6,541 \pm 0,003$	14
	323,15	$6,549 \pm 0,003$	$6,553 \pm 0,002$	13
SF_6	323	-	$16,478 \pm 0,008$	15
	323,15	$16,534 \pm 0,003$	-	
	323,3	-	$16,543 \pm 0,017$	16
	333,15	$16,527 \pm 0,004$	-	
	348,15	$16,518 \pm 0,004$	-	
	348,3	-	$16,523 \pm 0,078$	16
CO_2	302,5	-	$7,358 \pm 0,020$	17
	308,15	$7,356 \pm 0,003$	-	
	313,15	$7,355 \pm 0,003$	-	
	322,5	-	$7,346 \pm 0,003$	18
	"	-	$7,350 \pm 0,060$	17
	"	-	7,378	19
	323,15	$7,405 \pm 0,005$	-	

Les extrapolations donnent respectivement $6,550 \text{ cm}^3/\text{mol}$ et $6,539 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Notre valeur se positionne bien entre ces deux valeurs.

La figure (5.1) illustre que nos valeurs de l'équation (4.5) se comparent avantageusement à celles de St-Arnaud et al. [13] à $298,15 \text{ K}$ et à $323,15 \text{ K}$ pour CH_4 . On y constate le bon recouvrement des points.

Dans la limite des incertitudes de mesure, nous confirmons que $A_\epsilon - A_R$ est négatif comme l'avaient remarqué précédemment St-Arnaud et Bose [4]. Dans notre cas, les mesures de n et ϵ ont été faites simultanément et à trois températures différentes. On peut exclure la possibilité d'impuretés présentes dans CH_4 . Ce fait est évidemment surprenant. En effet d'après les relations (1.18) et (1.19) on doit avoir:

$$A_\epsilon - A_R = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha_{at} \quad (5.1)$$

où α_{at} est la polarisabilité atomique.

Il est clair qu'une polarisabilité atomique négative n'a aucun sens physique. Par contre, il se peut que cette polarisabilité soit presque nulle et que la mesure de n soit perturbée par le phénomène de dispersion au voisinage des bandes d'absorption dans l'infrarouge, c'est-à-dire que la longueur d'onde mesurée se trouve peut-être dans la région entre A et B (figure

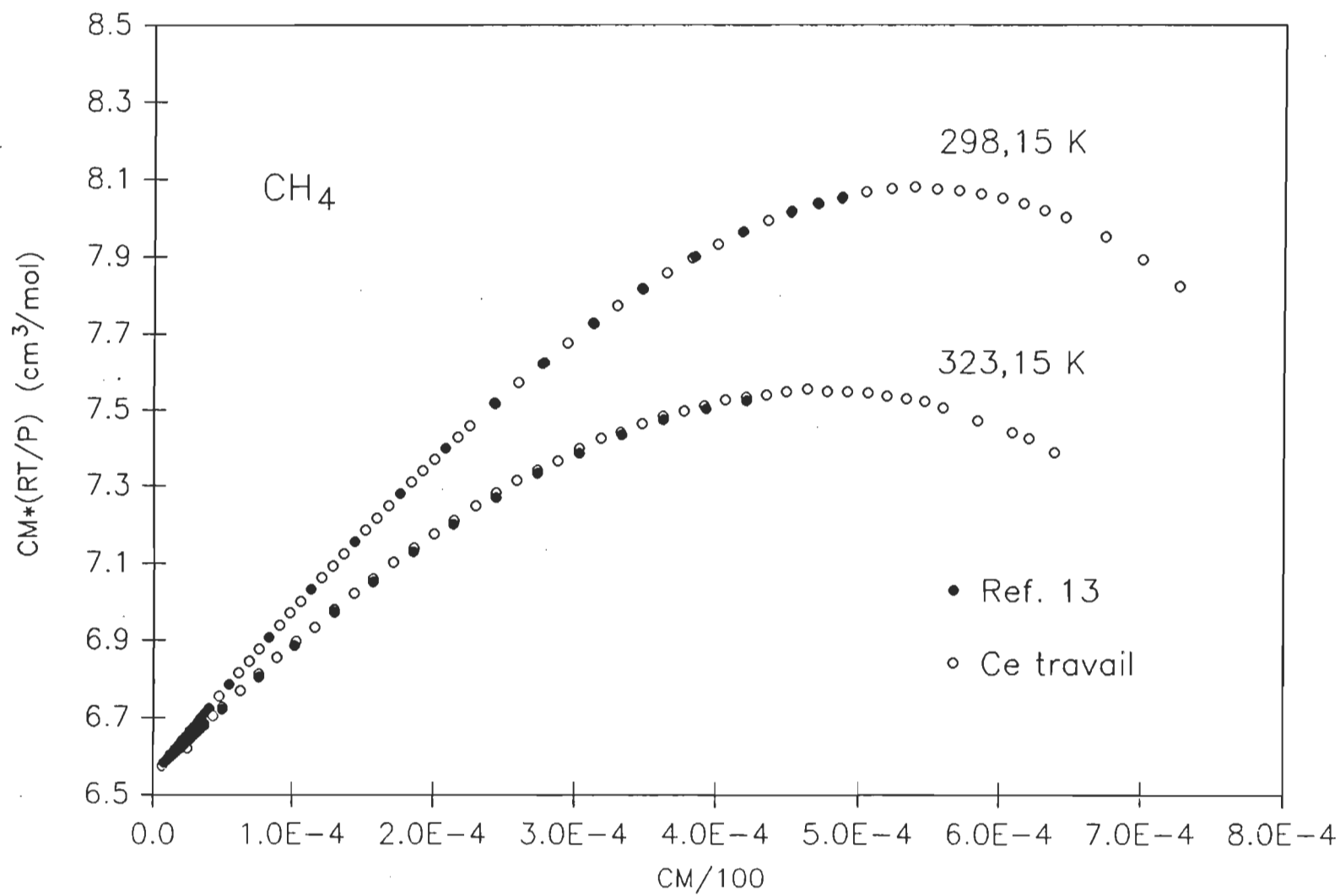


FIGURE 5.1: Courbes comparatives entre nos valeurs et celles de la littérature pour l'équation (4.5).

5.2). Une étude de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde sur un large domaine allant du visible à l'infrarouge permettrait de vérifier cette hypothèse. Les quatre valeurs du premier coefficient du viriel de réfractivité en fonction de la longueur d'onde données par Burns et al. [2] sont trop rapprochées et ne permettent pas de donner une représentation correcte de la valeur de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde. La présente mesure simultanée confirme donc l'anomalie précédemment constatée i.e que $A_R > A_\epsilon$. Il nous apparaît évident que des mesures d'indice de réfraction sur une plus grande bande de fréquences et notamment dans l'infrarouge [41], sont requises pour formuler une interprétation plus précise.

5.1.2 COEFFICIENTS B_{LL} , C_{LL} , B_{CM} ET C_{CM}

Un relevé de la littérature indique que Bose et al. [14] ont présenté A_ϵ , B_ϵ , C_ϵ et B_p , St-Arnaud et al. [13] ont donné A_ϵ , B_ϵ et C_ϵ et Olson [3] pour sa part, a obtenu seulement A_R et B_R . Pour l'indice de réfraction, St-Arnaud et Bose [4] ont déterminé A_R , B_R et B_p , Achtermann et al. [5] ont obtenu A_R , B_R et C_R et Trappeniers et al. [20] ont déterminé B_p et C_p . Pour comparer nos valeurs avec celles de la littérature, nous avons calculé les coefficients B_{LL} , C_{LL} , B_{CM} et C_{CM} selon les relations (4.6), (4.7), (4.8) et (4.9) en adoptant pour A_ϵ , B_ϵ et C_ϵ les valeurs de St-

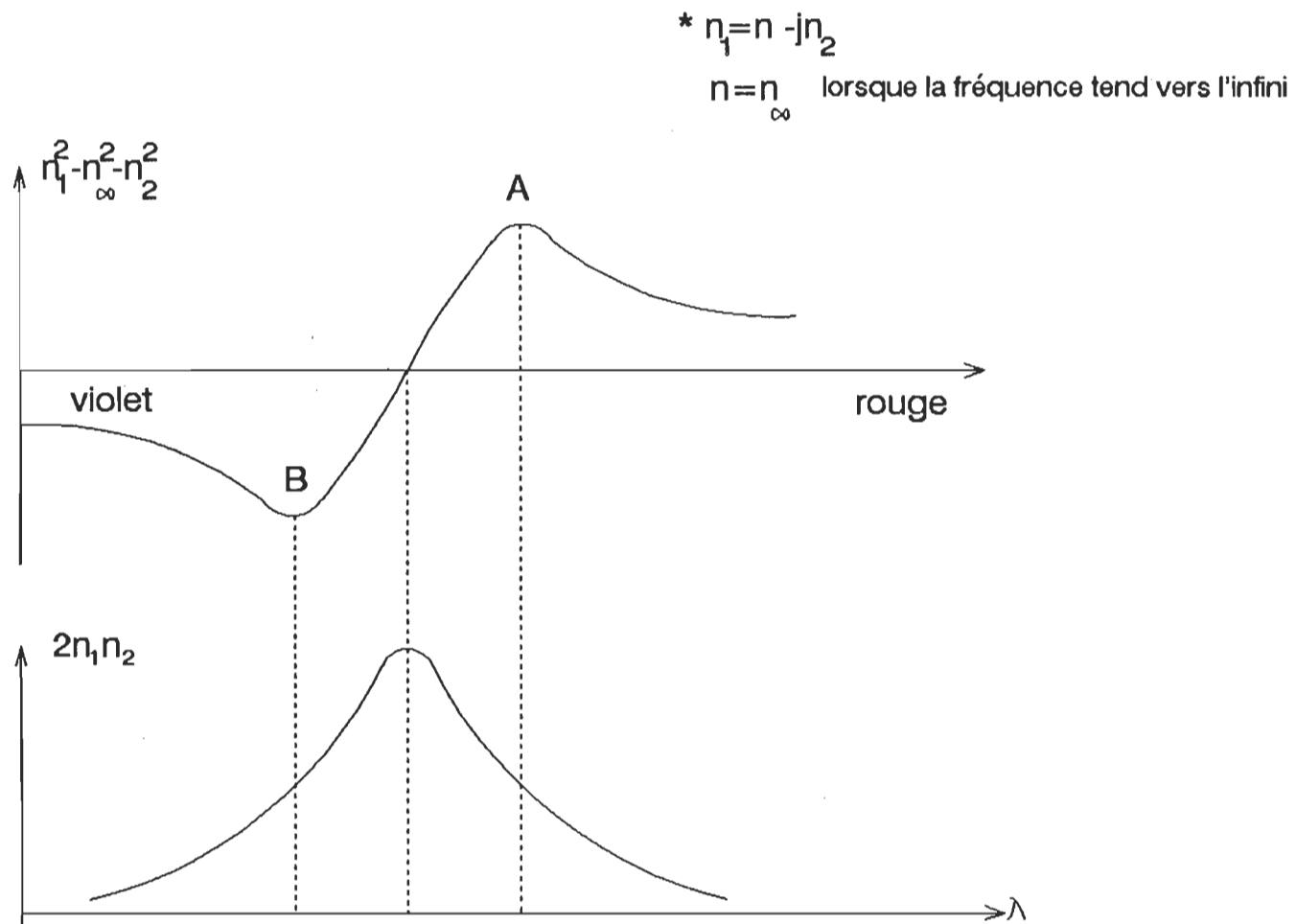


FIGURE 5.2: Dispersion anormale et absorption à la résonance.

Arnaud et al. [13], pour A_R , B_R et C_R celles d'Achtermann et al. [5] et pour B_P et C_P celles de Trappeniers et al. [20] (voir l'appendice D). Les seuls points de comparaison sont à 298,15 K et 323,15 K. On les montre à partir des tableaux (5.3), (5.4), (5.5) et (5.6).

Dans les tableaux (5.3) et (5.5), nos valeurs de B_{LL} et B_{CM} sont en bon accord avec les valeurs de la littérature calculées par nous, compte tenu des incertitudes de nos valeurs de B_{LL} et B_{CM} , sauf B_{LL} pour CH_4 à 323,15 K, qui ne semble pas coller à la valeur de la littérature. On notera ici que nous n'avons pas tenu compte de l'incertitude des valeurs de la littérature parce qu'on ne connaît pas toujours l'incertitude sur B_P . Mais, si on recalcule B_{LL} à 323,15 K en remplaçant B_P par la valeur ($B_P=34,72 \text{ cm}^3/\text{mol}$) de Michels et Nederbragt [21], on obtient $B_{LL}=35,64 \text{ cm}^3/\text{mol}$, qui est en bon accord avec notre valeur.

Les tableaux (5.4) et (5.6) montrent que les valeurs de C_{LL} et C_{CM} sont très faibles. On voit malgré tout que le signe et l'ordre de grandeur sont respectés. Mais les valeurs de C_P de la littérature sont fort dispersées et leurs incertitudes sont aussi très grandes. Si on recalcule C_{LL} à 298,15 K en utilisant la valeur de C_P ($C_P=2450\pm870 \text{ cm}^6/\text{mol}^2$) déterminée par Lee et Edmister [22], on trouve que les valeurs de C_{LL} minimum et maximum sont respectivement $-152 \text{ cm}^3/\text{mol}$ et $123 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Nos valeurs sont bien situées.

TABLEAU 5.3

Comparaison entre nos valeurs de B_{LL} (cm^3/mol) et celles de la littérature.

Gaz	T(K)	Ce travail	Littérature*
CH_4	289,15	$50,0 \pm 1,0$	-
	298,15	$44,0 \pm 1,0$	43,5
	323,15	$36,0 \pm 1,0$	34,8
SF_6	323,15	$231,5 \pm 3,3$	232,0
	333,15	$216,7 \pm 2,0$	216,0
	348,15	$185,8 \pm 5,0$	195,0
CO_2	308,15	$114,4 \pm 4,5$	114,3
	313,15	$109,0 \pm 4,2$	110,1
	323,15	$101,6 \pm 1,0$	102,3

* Les valeurs de la littérature sont calculées par nous (voir le texte pour les références des valeurs de A_R , B_R et B_P).

TABLEAU 5.4

Comparaison entre nos valeurs de C_{LL} (cm^3/mol) et celles de la littérature.

Gaz	T(K)	Ce travail	Littérature*
CH_4	289,15	$-10,0 \pm 2,0$	-
	298,15	$-80,7 \pm 3,0$	-22,0
	323,15	$-166,0 \pm 3,0$	-94,5
SF_6	323,15	3335 ± 45	3311
	333,15	2823 ± 75	2759
	348,15	1950 ± 85	2120
CO_2	308,15	1595 ± 69	1354
	313,15	1358 ± 68	1240
	323,15	997 ± 24	1026

* Les valeurs de la littérature sont calculées par nous (voir le texte pour les références des valeurs de A_R , B_R , C_R , B_P et C_P).

TABLEAU 5.5

Comparaison entre nos valeurs de B_{CM} (cm^3/mol) et celles de la littérature.

Gaz	T(K)	Ce travail	Littérature*
CH ₄	289,15	46,9±1,0	-
	298,15	44,6±1,0	43,7
	323,15	36,0±1,0	35,0
SF ₆	323,15	216,5±3,3	233,8
	333,15	210,5±7,5	217,8
	348,15	185,0±7,0	196,7
CO ₂	308,15	118,9±4,0	121,6
	313,15	115,4±2,1	117,1
	323,15	110,8±1,0	108,5

* Les valeurs de la littérature sont calculées par nous (voir le texte pour les références des valeurs de A_e , B_e et B_p).

TABLEAU 5.6

Comparaison entre nos valeurs de C_{CM} (cm^3/mol) et celles de la littérature.

Gaz	T(K)	Ce travail	Littérature*
CH ₄	289,15	-15,0±2,0	-
	298,15	-94,2±3,0	-22,0
	323,15	-184,0±3,0	-94,7
SF ₆	323,15	2968±42	2236
	333,15	2030±75	1861
	348,15	1926±80	1425
CO ₂	308,15	1398±27	1215
	313,15	1165±18	1081
	323,15	768±24	863

* Les valeurs de la littérature sont calculées par nous (voir le texte pour les références des valeurs de A_ϵ , B_ϵ , C_ϵ , B_p et C_p).

5.1.3 COEFFICIENTS B_p ET C_p

La littérature est très riche en mesures des deuxième et troisième coefficients du viriel de pression sur CH_4 en particulier à cause de l'importance industrielle de ce gaz. La méthode optique développée depuis une dizaine d'année [6] permet une bien plus grande précision dans la détermination du deuxième coefficient du viriel de pression (B_p).

Les tableaux (5.7) et (5.8) rassemblent respectivement des résultats de B_p et C_p de la littérature obtenus aux températures voisines des nôtres. Les valeurs de B_p sont assez cohérentes et nos valeurs sont très bien situées comme le montre la figure (5.3). La dispersion des valeurs de C_p est beaucoup plus forte (figure 5.4) et nos points sont situés plutôt au-dessus des valeurs de la littérature. On peut noter tout de même que nos valeurs sont en bon accord avec celles de Schamp et al. [26] et de Michels et Nederbragt [21].

Pour calculer la densité à partir de la mesure optique, nous avons adopté les valeurs de A_R , B_R et C_R obtenues par Achtermann et al. [5] (voir l'appendice D). Pour calculer la densité à partir des mesures diélectriques, nous avons utilisé les valeurs de A_ϵ , B_ϵ et C_ϵ obtenues par St-Arnaud et al. [13].

TABLEAU 5.7

Comparaison entre nos valeurs de $-B_p$ (cm^3/mol) et celles de la littérature pour CH_4 .

T(K)	Ce travail	Littérature	Référence
273,15	-	53,17	20
275	-	53 ± 1	23
279,8	-	52,9	14
289,15	$47,5 \pm 0,1 (\rho_{LL})$ $45,9 \pm 0,7 (\rho_{CM})$	-	-
291,41	-	$45,50 \pm 0,20$	24
298,15	$43,4 \pm 0,9 (\rho_{LL})$ $42,9 \pm 0,6 (\rho_{CM})$	42,56	20
		$42,70 \pm 2,30$	22
		42,82	25
		43,26	26
		43,38	21
300	-	42 ± 1	23
322,5	-	$35,8 \pm 2,3$	14
323,15	$35,8 \pm 0,1 (\rho_{LL})$ $34,9 \pm 0,6 (\rho_{CM})$	$33,46 \pm 0,30$	22
		33,92	20
		34,23	25
		34,58	26
		34,72	21

TABLEAU 5.8

Comparaison entre nos valeurs de C_p (cm^6/mol^2) et celles de la littérature pour CH_4 .

T(K)	Ce travail	Littérature	Référence
273,15	-	2590	20
289,15	2675±21(ρ_{LL}) 2512±51(ρ_{CM})	-	-
291,41	-	2490±125	24
293,15	-	2477±50	27
298,15	2558±66(ρ_{LL}) 2486±36(ρ_{CM})	2306	20
		2370	25
		2450±870	22
		2624	21
		2720	26
303,15	-	2320	25
323,15	2534±18(ρ_{LL}) 2403±33(ρ_{CM})	1900±120	22
		2089	20
		2150	25
		2430	21
		2450	26
348,15	-	1400±420	22
		1975	25
		2300	26

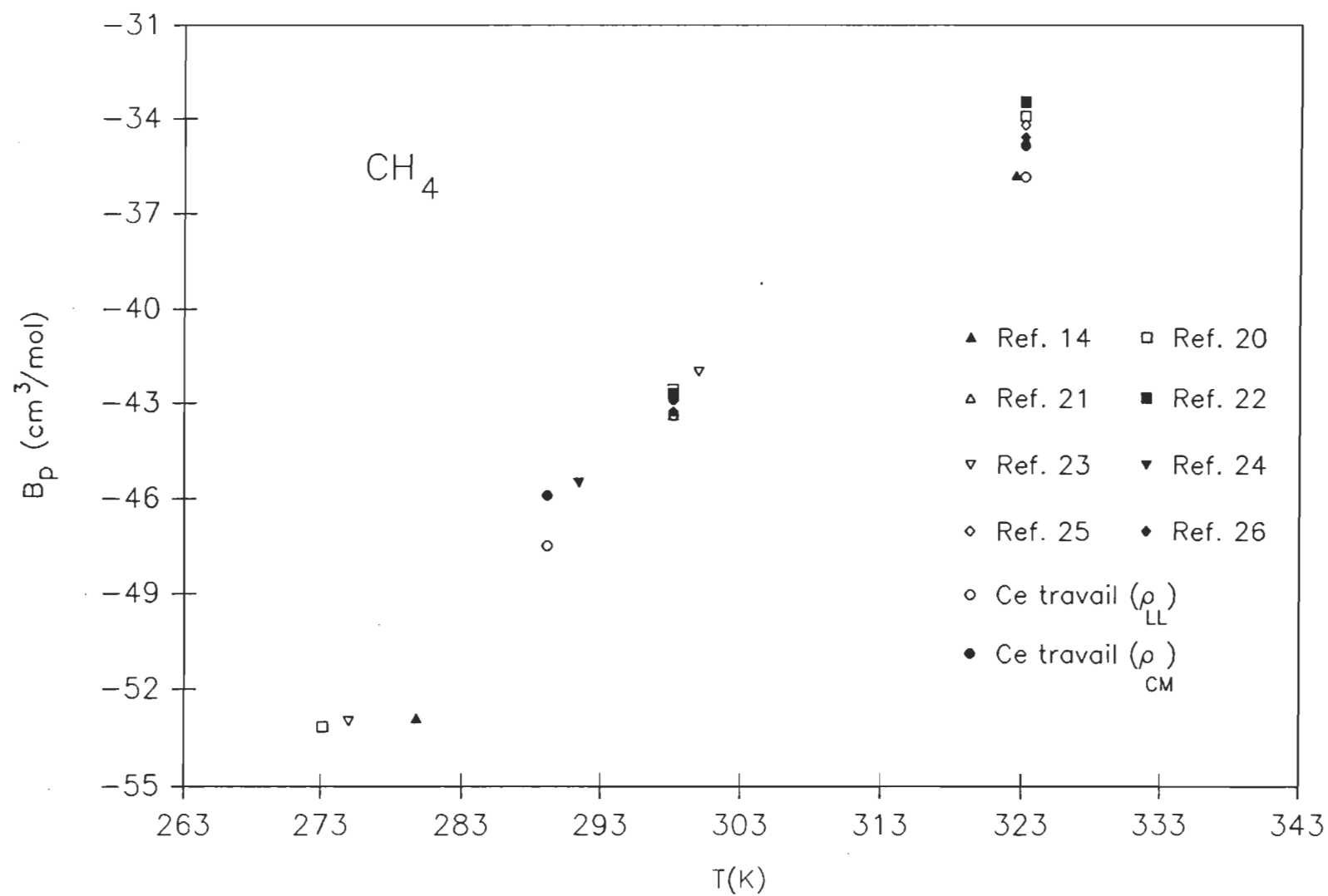


FIGURE 5.3: Comparaison entre nos valeurs de B_p et celles de la littérature (voir le tableau 5.7).

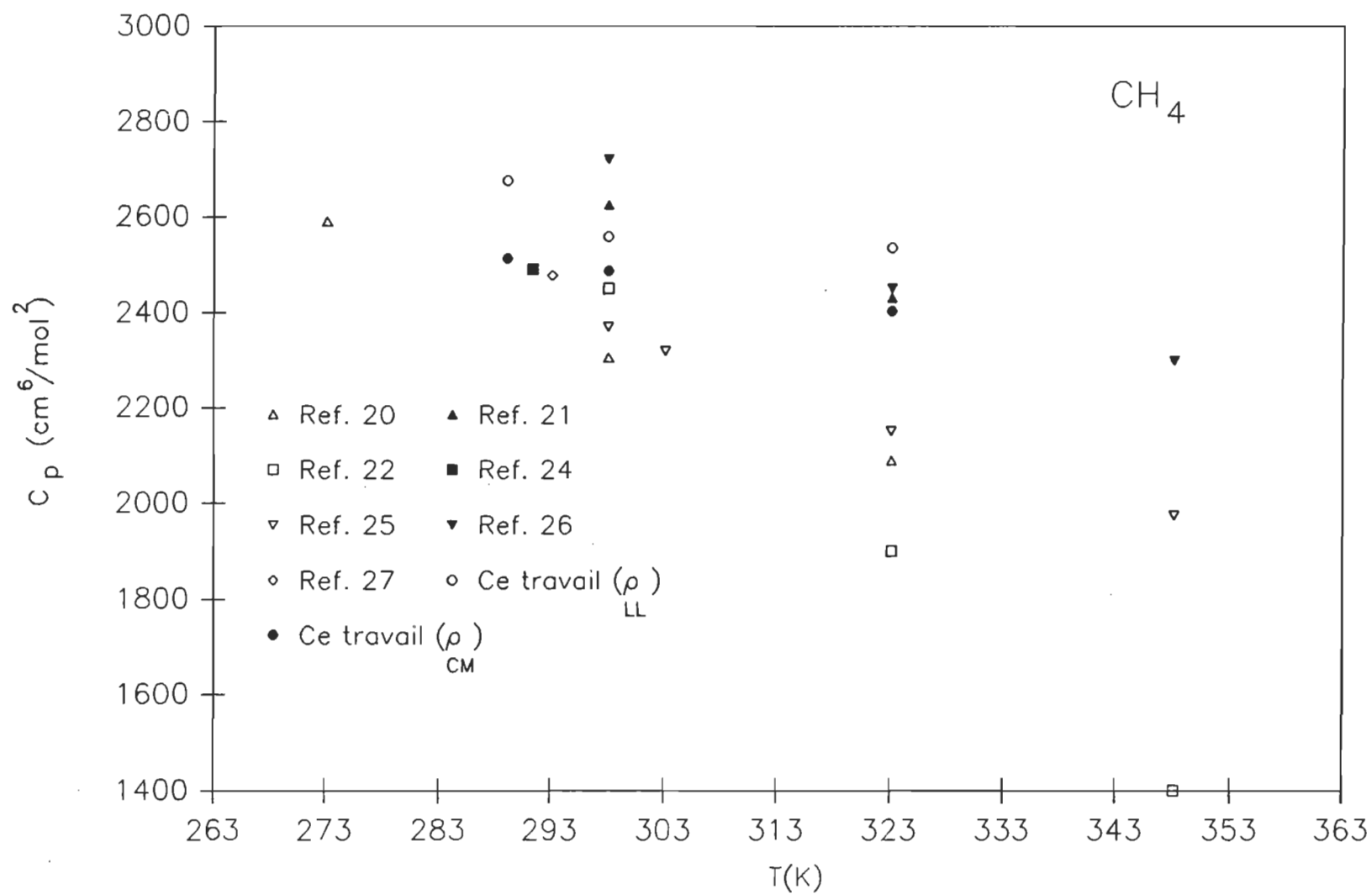


FIGURE 5.4: Comparaison entre nos valeurs de C_p et celles de la littérature (voir le tableau 5.8).

Nos valeurs de la densité du CH_4 déduites de l'indice de réfraction et de la constante diélectrique sont en bon accord avec celles de la littérature. En conséquence, nous pouvons aborder l'étude de gaz plus complexes tel que SF_6 et CO_2 .

5.2 SF_6 ET CO_2

5.2.1 COEFFICIENTS A_R ET A_ϵ

Comme pour CH_4 , les coefficients A_R et A_ϵ ont été déterminés à partir des relations (4.5) et (4.6) par extrapolation à pression nulle, A_R et A_ϵ étant les ordonnées à l'origine. Toutefois, tous les points n'ont pas été considérés. En effet, les relations (4.5) et (4.6) sont des approximations et supposent des densités faibles. Nos valeurs de A_R pour SF_6 et CO_2 sont présentées et comparées à celles de la littérature dans le tableau (5.1). Nos valeurs pour SF_6 sont très serrées et se trouvent à l'intérieur des valeurs disponibles. Pour CO_2 , bien qu'un peu dispersées, nos valeurs sont là encore bien situées. Pour A_ϵ (tableau 5.2), très peu de résultats sont disponibles et seulement pour des densité faibles correspondant à des pressions inférieures à 1,5 MPa. L'accord avec les résultats de la littérature est bon sauf peut-être pour CO_2 à 323,15 K où notre valeur de A_ϵ semble surévaluée.

La figure (5.5) indique que nos valeurs tirées de

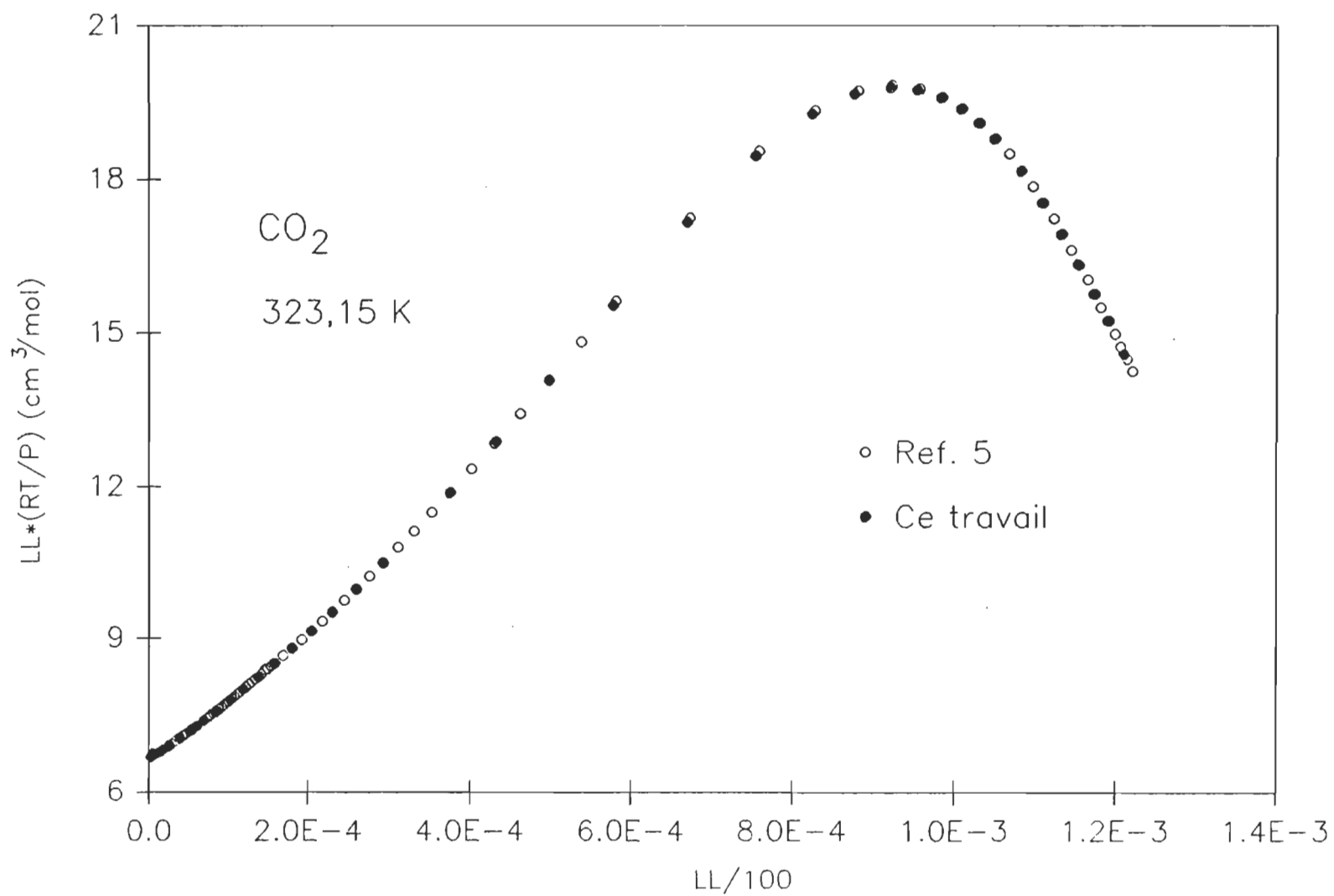


FIGURE 5.5: Courbes comparatives entre nos valeurs et celles de la littérature pour l'équation (4.4).

l'équation (4.4) se comparent avantageusement à celles de Achtermann et al. [5] à 323,15 K pour CO_2 .

5.2.2 INCERTITUDE DE MESURE SUR A_R ET A_e

La précision de mesure sur A_e est de l'ordre de 0,003 cm^3/mol . Par contre, la précision sur A_R est moins bonne et s'explique par ce qui suit.

La cellule n'a que $1,1676 \pm 0,0005$ cm de parcours optique. Ce fait se traduit pour SF_6 , entre le vide et une atmosphère, par un défilement d'une cinquantaine de franges seulement. Comme le compte se fait à $\pm 0,2$ frange, on voit que l'imprécision aux faibles densités est grande. D'un autre côté, il n'est pas possible d'augmenter le trajet optique dans la cellule optique pour la présente étude. En effet lorsque l'on atteint la densité critique, une variation de pression de 0,05 MPa entraîne un défilement de 360 franges à 323,15 K pour SF_6 . Cette variation est très forte et est à la limite de la résolution temporelle. Une épaisseur de cellule optique deux fois plus grande entraînerait un défilement deux fois plus rapide du compte de franges, défilement que le compteur ne pourrait pas enregistrer. Ceci explique la précision moyenne que nous obtenons. Cependant il est à noter malgré tout, que nos valeurs des A_R sont en bon accord avec celles de la littérature.

5.2.3 COEFFICIENTS B_{LL} , C_{LL} , B_{CM} ET C_{CM}

A défaut de pouvoir donner des valeurs précises de B_R et B_ϵ , on peut toutefois évaluer les coefficients B_{LL} , C_{LL} , B_{CM} et C_{CM} (tableaux 5.3, 5.4, 5.5 et 5.6). Pour comparer nos valeurs avec les valeurs de la littérature, nous avons calculé les coefficients B_{LL} , C_{LL} , B_{CM} et C_{CM} de la littérature en adoptant pour SF_6 les A_R , B_R et C_R d'Achtermann et al. [5], les A_ϵ , B_ϵ et C_ϵ de Hostika et Bose [16] et les B_p de Dymond et Smith [23] et C_p de Sigmund et al. [28] et pour CO_2 les A_R , B_R et C_R d'Achtermann et al. [5], les A_ϵ , B_ϵ et C_ϵ de Bose et al. [17] et les B_p et C_p de Jaeschke [11] (voir l'appendice D).

Dans les tableaux (5.3) et (5.5), pour SF_6 on constate que nos valeurs de B_{LL} et B_{CM} s'accordent bien avec les valeurs de la littérature calculées par nous, compte tenu des incertitudes de nos B_{LL} et B_{CM} sauf B_{CM} à 323,15 K et B_{LL} et B_{CM} à 348,15 K. A 323,15 K, notre B_{CM} est un peu faible mais si on recalcule B_{CM} en utilisant la valeur ($B_p=216,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$) de MacCormack et Schneider [29], on obtient $B_{CM}=220,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$, qui est beaucoup plus proche de notre valeur. A 348,15 K pour calculer B_{LL} et B_{CM} de la littérature, on a utilisé B_p de Dymond et Smith [23] dont l'incertitude est $5 \text{ cm}^3/\text{mol}$, c'est-à-dire que les incertitudes de B_{LL} et B_{CM} de la littérature sont supérieures à $5 \text{ cm}^3/\text{mol}$. On constate que nos valeurs à 348,15 K sont, dans les limites d'incertitude, en accord

avec les valeurs de la littérature.

Pour CO_2 dans les tableaux (5.3) et (5.5) on notera pour B_{LL} et B_{CM} l'excellent accord entre les valeurs déduites de la littérature calculées par nous et nos mesures, compte tenu de l'incertitude sur B_{LL} et B_{CM} , sauf pour B_{CM} à 323,15 K. Mais si on recalcule B_{CM} à 323,15 K en utilisant la valeur ($B_p=103,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$) de Lichtenthaler et Schäfer [30], on obtient $B_{CM}=109,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ qui est en bon accord avec notre valeur.

Dans les tableaux (5.4) et (5.6), pour SF_6 et CO_2 , nos valeurs de C_{LL} et C_{CM} semblent loin en comparaison des valeurs de la littérature. Mais les valeurs de C_p de la littérature sont un peu dispersées et leurs incertitudes sont aussi très grandes tout comme pour CH_4 . Finalement, nos valeurs sont, dans les limites d'incertitude, bien situées.

5.2.4 COEFFICIENTS B_p ET C_p

Nos valeurs de B_p et C_p pour SF_6 et CO_2 ont été obtenues par lissage paramétrique des équations (4.16) et (4.17). Les valeurs ainsi calculées sont présentées sur les tableaux (5.9) et (5.10) pour SF_6 et (5.11) et (5.12) pour CO_2 . Dans tous les

TABLEAU 5.9

Comparaison entre nos valeurs de $-B_p$ (cm^3/mol) et celles de la littérature pour SF_6 .

T(K)	Ce travail	Littérature	Référence
318,00	-	234	8
323,01	-	225,5 \pm 0,5	31
		230	32
		231,8	33
323,15	232,8 \pm 2,3 (ρ_{LL})	216,7	29
	229,6 \pm 2,0 (ρ_{CM})	230 \pm 5	23
323,2	-	235,2	34
323,55	-	230,00 \pm 0,72	28
333,15	206,6 \pm 1,2 (ρ_{LL})	209,5 \pm 0,4	31
	210,7 \pm 1,2 (ρ_{CM})	214 \pm 5	23
337,73	-	207	8
348,01	-	188,9 \pm 0,4	31
		191	32
348,10	-	194,29 \pm 0,54	28
348,15	191,6 \pm 1,8 (ρ_{LL})	193 \pm 5	23
	192,7 \pm 1,8 (ρ_{CM})		
350,00	-	190	33

TABLEAU 5.10

Comparaison entre nos valeurs de C_p (cm^6/mol^2) et celles de la littérature pour SF_6 .

T(K)	Ce travail	Littérature	Référence
298,30	-	28811	8
307,34	-	15702±226	31
318,00	-	27168	8
323,01	-	14545	31
		18545	32
323,15	17668±244 (ρ_{LL})	41075	29
	17352±215 (ρ_{CM})		
323,55	-	17870±230	28
333,15	15793±141 (ρ_{LL})	-	-
	16155±139 (ρ_{CM})		
333,178	-	35034±5255	35
337,73	-	24169	8
348,01	-	13201±170	31
		15720	32
348,10	-	15380±330	28
348,15	15394±85 (ρ_{LL})	-	-
	15502±142 (ρ_{CM})		

TABLEAU 5.11

Comparaison entre nos valeurs de $-B_p$ (cm^3/mol) et celles de la littérature pour CO_2 .

T(K)	Ce travail	Littérature	Référence
305,23	-	117,29	36
308,15	115,3 \pm 1,2 (ρ_{LL}) 114,3 \pm 1,2 (ρ_{CM})	114,02	11
309,65	-	113,3	37
310	-	113,9	38
313,15	108,0 \pm 2,1 (ρ_{LL}) 109,0 \pm 3,6 (ρ_{CM})	109,80	11
313,2	-	108,4 112,0	39 30
313,25	-	110,83	36
322,86	-	103,52 109,3 \pm 4,3	36 17
323,15	100,9 \pm 2,1 (ρ_{LL}) 100,9 \pm 4,5 (ρ_{CM})	100,7 102,00 102,63 103,1	37 11 29 30
330	-	98,5	38
333,15	-	93,2 93,9	39 37

TABLEAU 5.12

Comparaison entre nos valeurs de C_p (cm^6/mol^2) et celles de la littérature pour CO_2 .

T(K)	Ce travail	Littérature	Référence
305,23	-	4902	36
308,15	4735±120(ρ_{LL}) 4617±48 (ρ_{CM})	4629	11
309,65	-	4100	37
313,15	4202±120(ρ_{LL}) 4310±90 (ρ_{CM})	4488	11
313,25	-	4987	36
320,00	-	4423	40
322,86	-	4928	36
323,15	3919±150(ρ_{LL}) 3725±120(ρ_{CM})	4000 4208 4217 4390	37 40 11 29
333,15	-	3950	37
348,15	-	3672	40

tableaux, nos valeurs sont comparées à celles de la littérature. Malgré un grand nombre de données de haute précision pour SF_6 , on peut constater une forte dispersion dans les valeurs de B_p . Ainsi à 333,15 K, Mears et al. [31] donnent $-209,5 \pm 0,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ et Dymond et Smith [23] suggèrent $-214 \pm 5 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Pour SF_6 et CO_2 . On constate que, compte tenu des incertitudes sur nos valeurs, celles-ci s'accordent fort bien avec les données de Dymond et Smith [23] et avec celles de Jaeschke [11], sauf B_{PLL} de SF_6 à 333,15, qui semble un peu faible. Pour le coefficient C_p , les valeurs de la littérature sont très dispersées. Nos valeurs de C_p pour SF_6 et pour CO_2 sont en bon accord avec les valeurs de la littérature, compte tenu de leurs incertitudes, sauf C_p , calculé à partir de la mesure diélectrique, de CO_2 à 323,15 K, qui est faible. Nos valeurs de B_p et C_p de SF_6 et de CO_2 sont bien situées comme l'indiquent les figures (5.6), (5.7), (5.8) et (5.9).

Dans le calcul de la densité à partir de la mesure optique, nous avons adopté les valeurs de A_R , B_R et C_R mesurées par Achtermann et al. [5] pour SF_6 et CO_2 (voir l'appendice D). Dans le calcul de la densité à partir de la mesure diélectrique, nous avons retenu les valeurs de A_ϵ , B_ϵ et C_ϵ mesurées par Hostika et Bose [16] pour SF_6 et celles obtenues par Bose et Cole [17] pour CO_2 . Les mesures de B_R , C_R , B_ϵ et C_ϵ ont été obtenues selon la technique différentielle.

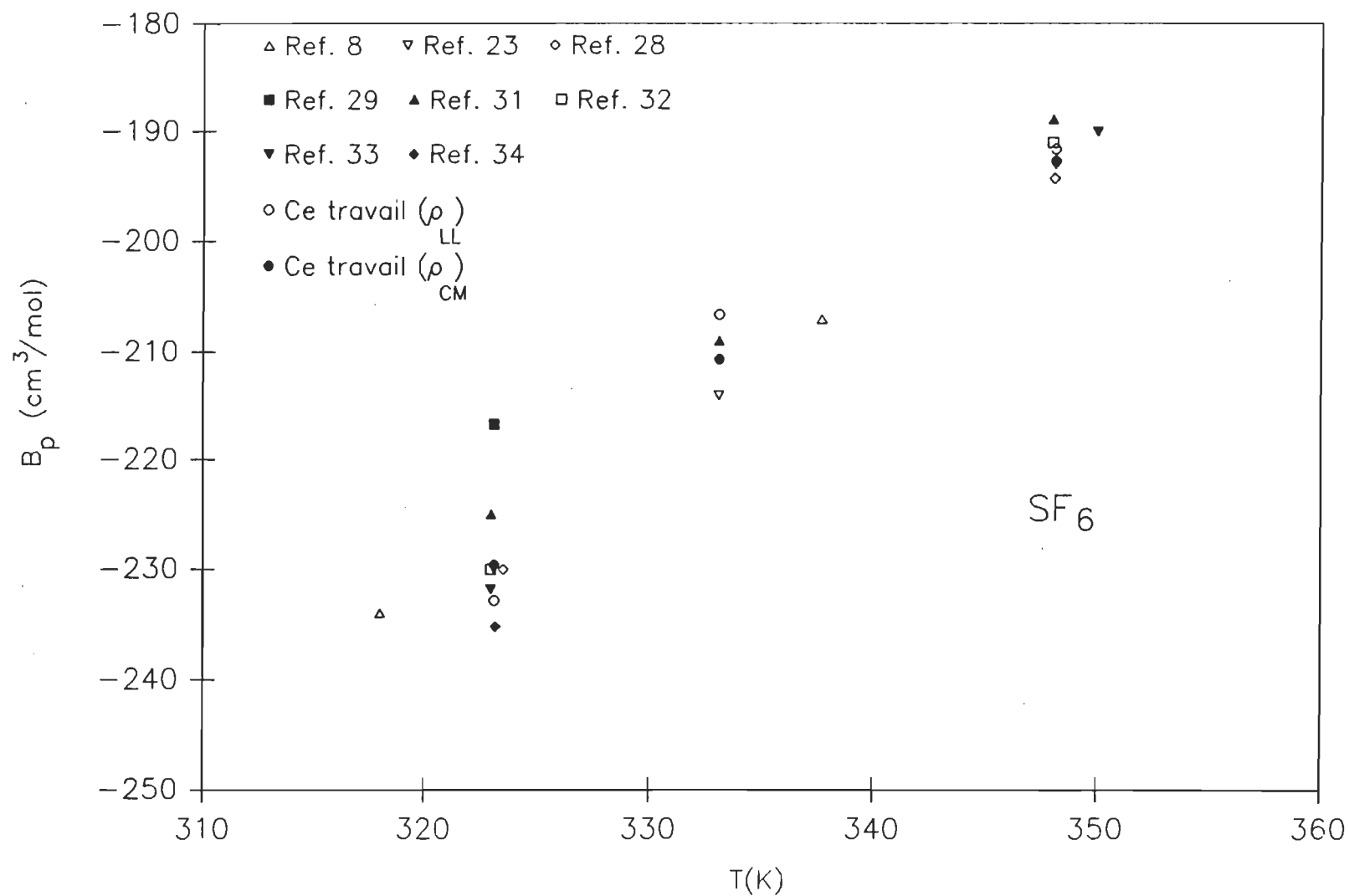


FIGURE 5.6: Comparaison entre nos valeurs de B_p et celles de la littérature (voir le tableau 5.9).

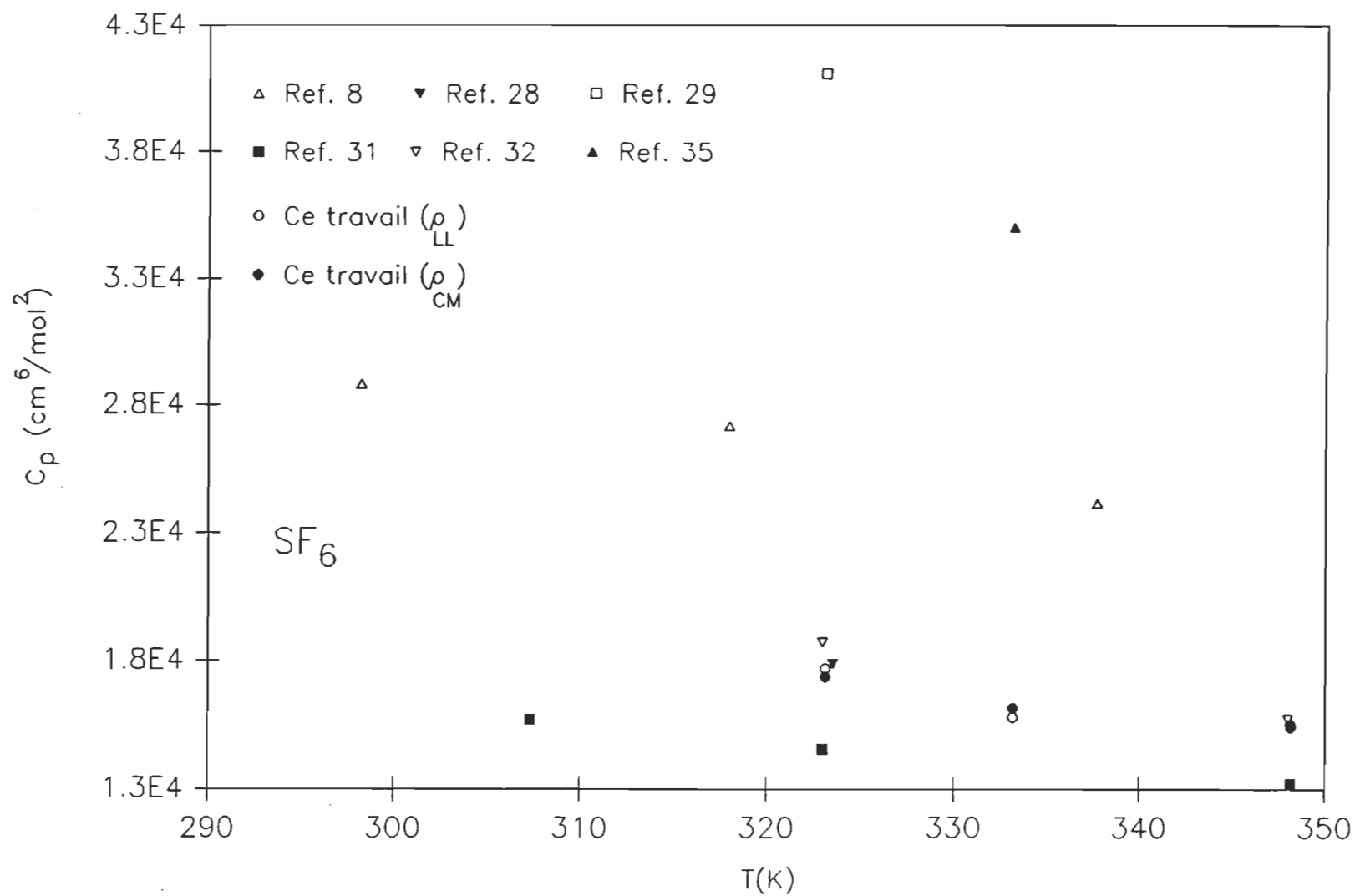


FIGURE 5.7: Comparaison entre nos valeurs de C_p et celles de la littérature (voir le tableau 5.10).

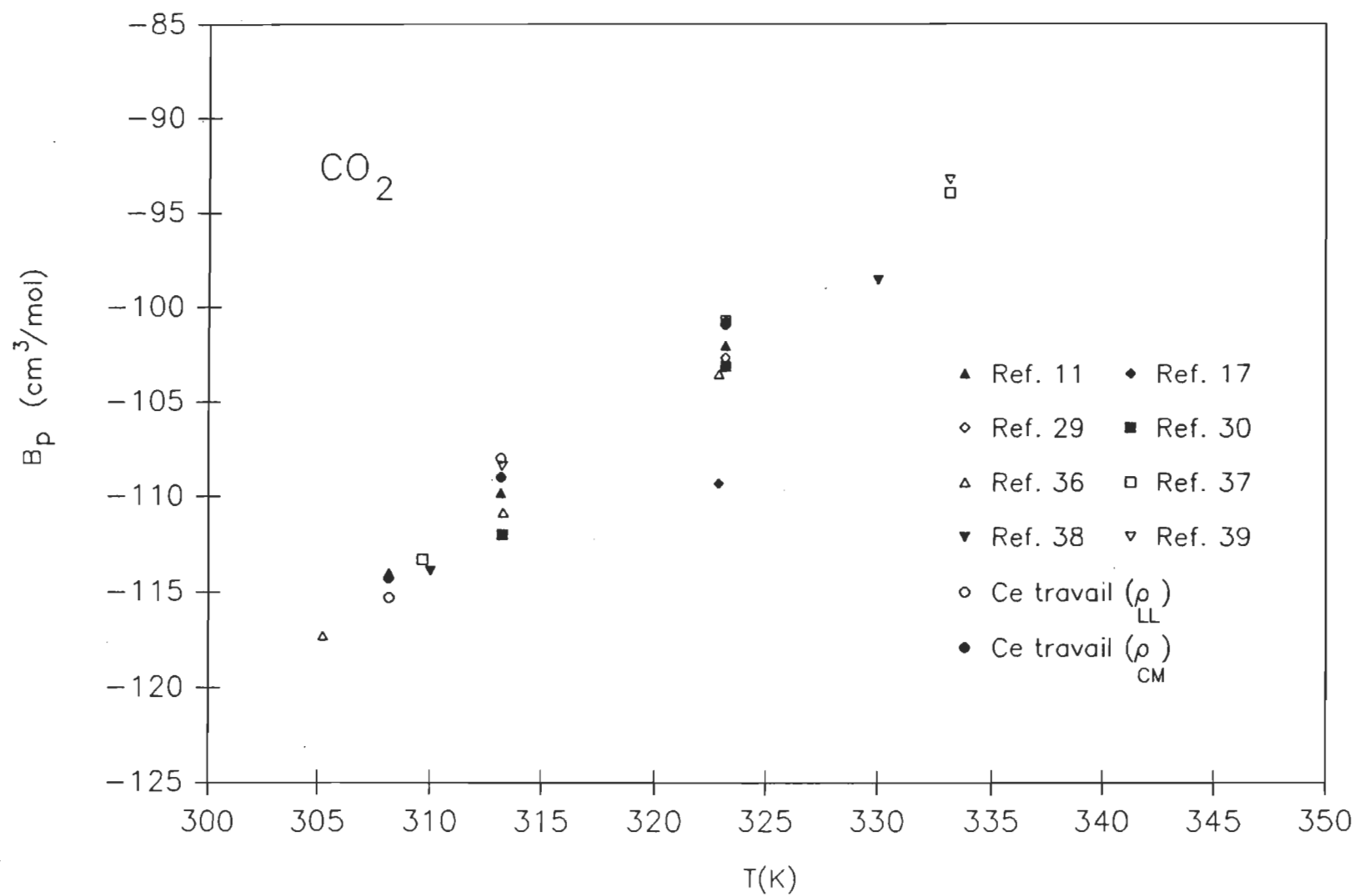


FIGURE 5.8: Comparaison entre nos valeurs de B_p et celles de la littérature (voir le tableau 5.11).

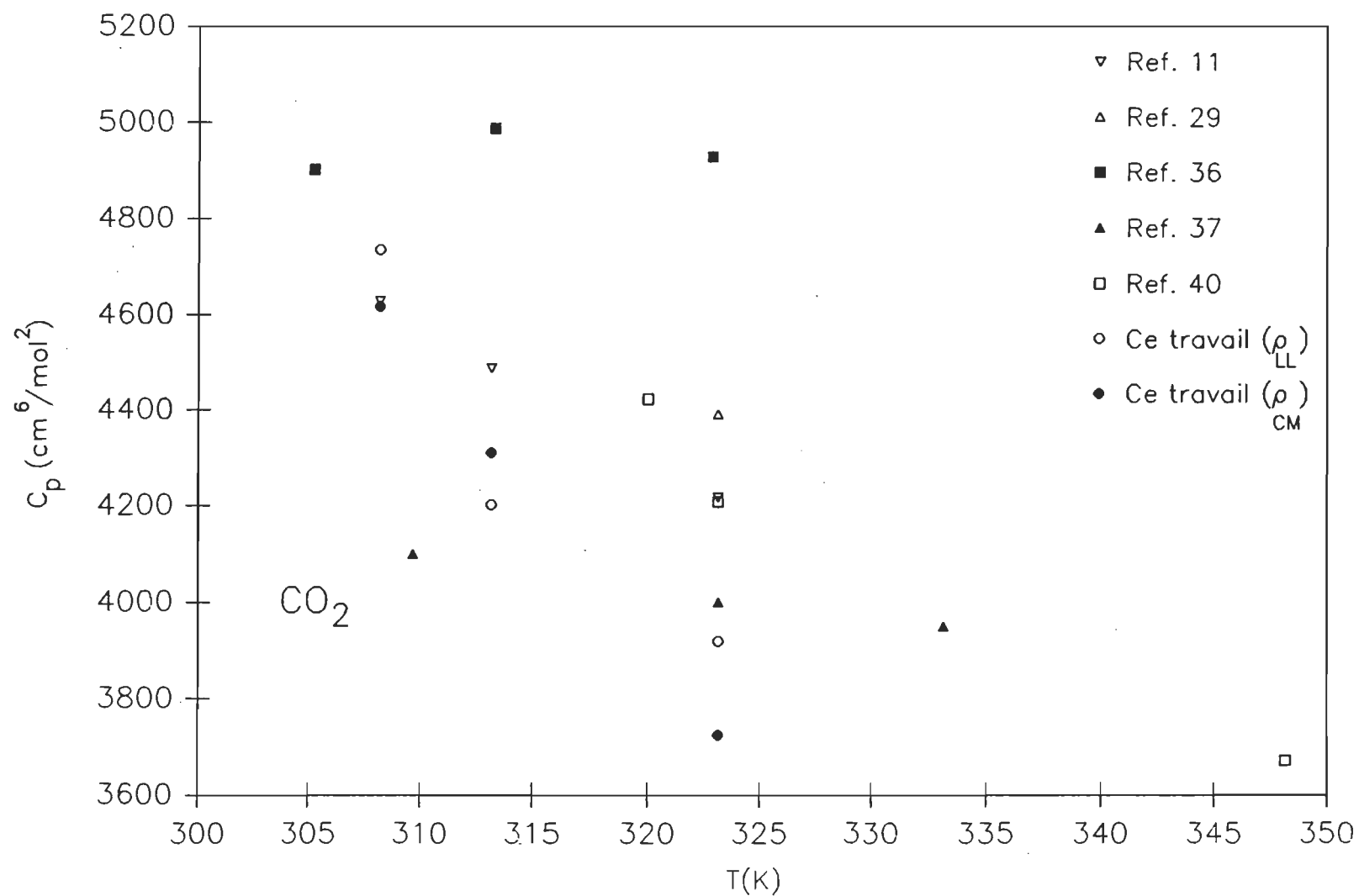


FIGURE 5.9: Comparaison entre nos valeurs de C_p et celles de la littérature (voir le tableau 5.12).

5.3 DESACCORD ENTRE ρ_{CM} ET ρ_{LL} DU CO_2

Sur la figure (4.20) on voit très nettement qu'à chaque température un décalage entre ρ_{CM} et ρ_{LL} se produit lorsque la densité devient supérieure à la densité critique. Un tel phénomène ne fut observé ni pour CH_4 ni pour SF_6 . Sur la figure (5.10), nous avons reporté l'écart relatif $(\rho_{CM}-\rho_{LL})/\rho_{LL}$ en fonction de ρ_{LL} et on voit très bien que $\rho_{CM} \approx \rho_{LL}$ jusqu'à ρ_c (densité critique) puis, au delà de ρ_c , l'écart croît linéairement. Cette différence était perceptible durant la prise des mesures pour lesquelles à partir d'une certaine pression on constatait une mise en équilibre assez longue se traduisant par un léger fléchissement tant de la pression que du compte de franges et une légère augmentation de la capacitance. Il est possible qu'un phénomène d'adsorption se produise notamment sur les plaques du condensateur (en cuivre ici), faisant ainsi augmenter la capacité de ce dernier. On constate que sur la figure (4.16) les valeurs de ρ_{LL} correspondent aux valeurs de la littérature. Ainsi il y a bien une surestimation de la capacitance sans influence sur la mesure d'indice de réfraction et que nous attribuons à de l'adsorption. Notons au passage que la méthode simultanée de n et ϵ utilisée ici pourrait être employée pour des mesures d'adsorption sur des plaques de cuivre par exemple.

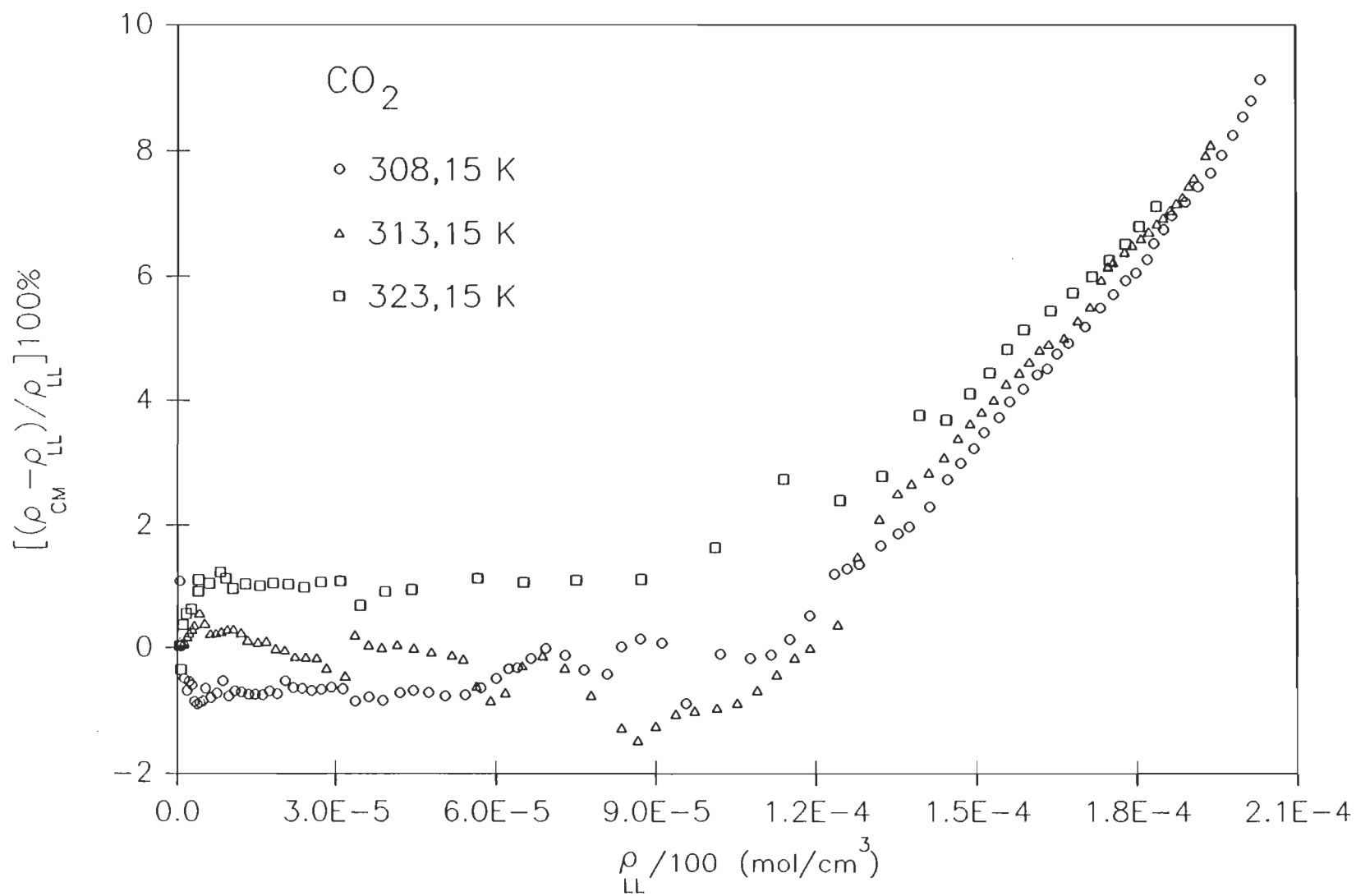


FIGURE 5.10: Courbes de $[(\rho_{CM} - \rho_{LL}) / \rho_{LL}] 100\%$ en fonction de ρ_{LL} .

LISTE DES OUVRAGES CITES DANS LE CHAPITRE V

- 1.- G. Montixi et R. Coulon, C. R. Acad. Sci., **296**, 135(1983).
- 2.- R.C. Burns, C. Graham et A.R.M. Weller, Mol. Phys., **59**, 44(1986).
- 3.- J.D. Olson, J. Chem. Phys., **63**, 474(1975).
- 4.- J.M. St-Arnaud et T.K. Bose, J. Chem. Phys., **65**, 4854(1976).
- 5.- H.J. Achtermann, G. Magnus et T.K. Bose, J. Chem. Phys., **94**, 5669(1991).
- 6.- T.K. Bose, J.M. St-Arnaud, H.J. Achtermann et R. Scharf, Rev. Sci. Instrum., **57**, 26(1986).
- 7.- A.D. Buckingham et C. Graham, Proc. R. Soc. London, **336A**, 275(1974).
- 8.- H. Häusler et K. Kerl, Int. J. Thermophys., **9**, 117(1988).
- 9.- J.M. St-Arnaud et T.K. Bose, J. Chem. Phys., **71**, 4951(1979).
- 10.- H.E. Thomas et T.J. Tayag, Appl. Opt., **27**, 3317(1988).
- 11.- M. Jaeschke, Int. J. Thermophys., **8**, 81(1987).
- 12.- E.P. Kholodov, N.I. Timoshenko et A.L. Yamnov, Thermal Engineering, **19**, 126(1972).
- 13.- J.M. St-Arnaud, T. K. Bose, R. Okambawa et D. Ingrain, Publication soumise à Fluid Phase Equilibria.
- 14.- T.K. Bose, S. Sochanski et R.H. Cole, J. Chem. Phys., **57**, 3592(1972).

- 15.- R.D. Nelson et R.H. Cole, J. Chem. Phys., **54**, 4033(1971).
- 16.- C. Hostika et T.K. Bose, J. Chem. Phys., **60**, 1318(1974).
- 17.- T.K. Bose et R.H. Cole, J. Chem. Phys., **52**, 140(1970).
- 18.- R.H. Orcutt et R.H. Cole, Physica, **31**, 1779(1965).
- 19.- D.R. Johnston et R.H. Cole, J. Chem. Phys., **36**, 318(1962).
- 20.- N.J. Trappeniers, T. Wassenaar et S.C. Abels, Physica, **98A**, 289(1979).
- 21.- A. Michels et G.W. Nederbragt, Physica, 'S Grav., **2**, 1000(1935).
- 22.- R.C. Lee et W.C. Edmister, AIChE J., **16**, 1047(1970).
- 23.- J.H. Dymond et E.B. Smith, The Virial Coefficients of Gases: A Critical Compilation, Clarendon Press: Oxford 1980.
- 24.- D.R. Roe, Ph.D Thesis, University of London (1972).
- 25.- D.R. Douslin, R.H. Harrison, R.T. Moore et J.P. McCulloch, J. Chem. Eng. Data, **9**, 358(1960).
- 26.- H.W. Schamp, E.A. Mason, A.C.B. Richardson et A. Altman, Physics Fluids, **1**, 329(1958).
- 27.- R. Kleinrahm, W. Duschek, W. Wagner et M. Jaeschke, J. Chem. Thermodynamics, **20**, 621(1988).
- 28.- P.M. Sigmund, I.H. Silberberg et J.J. McKetta, J. Chem. Eng. Data, **17**, 168(1972).
- 29.- K.E. MacCormack et W.G. Schneider, J. Chem. Phys., **19**, 845(1951).
- 30.- R.N. Lichtenthaler et K. Schäfer, Ber. (dtsh) Bunsenges. Phys. Chem., **73**, 43(1969).
- 31.- W.H. Mears, E. Rosenthal et J.V. Sinka, J. Chem. Phys., **73**,

- 2254(1969).
- 32.- H.P. Clegg, J.S. Rowlinson et J.R. Sutton, Trans. Faraday Soc., **51**, 1327(1955).
- 33.- A. Oda, M. Uematsu et K. Watanabe, Bulletin of the JSME, **26**, 1590(1983).
- 34.- J. Santafe, J.S. Vrieta et G. Losa, Chemical Physics, **18**, 341(1976).
- 35.- S.N. Biswas, N.J. Trappeniers et J.H.B. Hoogland, Physica, **A126**, 384(1984).
- 36.- A. Michels et C. Michels, Proc. R. Soc. **A153**, 201(1953).
- 37.- E.G. Butcher et R.S. Dadson, Proc. R. Soc., **277A**, 448(1964).
- 38.- S. Angus, B. Armstrong et K.M. de Reuck, IUPAC, International Thermodynamic Table of the Fluid State, Carbon Dioxide, Pergamon Press, Oxford, 1976.
- 39.- R.S. Dadson, E.J. Evoans et J.H. King, Proc. Phys. Soc., **92**, 1115(1967).
- 40.- J.C. Holste, K.R. Hall, P.T. Eubank, G. Esper, M.Q. Watson, W. Warowny, D.M. Bailey, J.G. Young et M.T. Bellomy, J. Chem. Thermodynamics, **19**, 1233(1987).
- 41.- Ph. Marteau, G. Montixi, J. Obriot, T.K. Bose et J.M. St-Arnaud, Rev. Sci. Instrum., **62**, 42(1991).

CONCLUSION

Trois constatations majeures se dégagent de nos mesures et de notre discussion.

Nous constatons d'abord que pour CH_4 , A_R est plus grand que A_ϵ . Nous confirmons ainsi une anomalie notée auparavant dans la littérature. Toutefois, nos mesures simultanées de l'indice de réfraction (n) et de la constante diélectrique (ϵ) permettent d'exclure que cette anomalie soit attribuée aux seules impuretés du gaz tel que déduit lors des précédentes mesures séparées de A_ϵ et A_R . Puisque la polarisabilité atomique ne peut être négative, il faut plutôt attribuer cette anomalie au fait que nos mesures de l'indice de réfraction soient prises à $\lambda=633,0$ nm. Nous croyons qu'elles sont fort probablement perturbée par le phénomène de dispersion au voisinage des bandes d'absorption dans l'infrarouge. Nous estimons qu'une étude systématique de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde allant du visible à l'infrarouge permettrait de vérifier cette hypothèse et de lever l'anomalie $A_R > A_\epsilon$.

De mesures simultanées de l'indice de réfraction et de la constante diélectrique, nous déduisons la densité du gaz à partir de l'une et l'autre mesure et comparons les résultats entre eux. Nous constatons que nos valeurs de la densité déduites de n et de ϵ sont, pour CH_4 et SF_6 , toutes deux en accord entre elles et avec

les meilleures valeurs expérimentales dans la littérature. Pour CO_2 , nous constatons qu'une différence apparaît entre nos valeurs de densité lorsque nous mesurons au-delà de la densité critique. Par contre, nous constatons que nos valeurs de densité déduites à partir de l'indice de réfraction sont en accord avec celles de la littérature. Nous attribuons ce désaccord au phénomène d'adsorption du CO_2 sur les plaques en cuivre du condensateur utilisé pour la mesure de ϵ . Cette adsorption fait en sorte que nous avons surestimé la capacité réelle du condensateur. Des plaques en acier inoxydable permettraient d'éviter ce problème d'adsorption.

L'avantage principal de mesures simultanées de l'indice de réfraction réside dans la possibilité de déterminer l'absorption induite par collision à partir de mesures statiques. En effet, la différence $\sqrt{\epsilon_0} - n_\infty$ (une quantité statique) peut être associée aux contributions moléculaires (quantité dynamique) dans l'infrarouge. On peut démontrer que

$$\sqrt{\epsilon_0} - n_\infty = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{\alpha_{IR}(\nu) d\nu}{\nu^2}$$

où $\alpha_{IR}(\nu)$ est le coefficient d'absorption dans l'infrarouge à une fréquence ν , ϵ_0 est la constante diélectrique statique et n_∞ est l'indice de réfraction associé à l'ultraviolet lorsque $\nu \rightarrow 0$.

L'étude d'un fluide en état supercritique pour lequel les densités en phase gazeuse sont similaires à celles en phase liquide rend possible l'étude de paramètres physiques de liquides. En

effet, puisque le développement du viriel des fonctions de Lorentz-Lorenz et de Clausius-Mossotti est impossible dans la phase liquide en raison de la singularité de pression en phase condensée, il est possible de réaliser un tel développement en phase gazeuse pour laquelle une telle singularité n'existe pas. Aussi, à partir de mesures en phase gazeuse, on peut obtenir des informations pour la phase liquide.

Les mesures simultanées de la constante diélectrique et de l'indice de réfraction représentent un progrès important en physique moléculaire. Ces mesures permettent une détermination précise de la densité et conduisent aussi à une évaluation de la différence $\sqrt{\epsilon_0} - n_\omega$, laquelle permet alors de déterminer l'absorption induite par collisions dans l'infrarouge.

APPENDICE A

DETERMINATION DES RELATIONS $LL \cdot RT/P = f(P/RT)$ ET $CM \cdot RT/P = f(P/RT)$

La fonction de Lorentz-Lorenz peut être développée en série de puissances de la densité:

$$\frac{n^2-1}{n^2+1} \frac{1}{\rho} = A_R + B_R \rho + C_R \rho^2 + \dots \quad (A.1)$$

On posera par la suite que $[(n^2-1)/(n^2+2)] = LL$.

D'autre part, l'équation d'état d'un gaz imparfait est:

$$P/RT = \rho + B_P \rho^2 + C_P \rho^3 + \dots \quad (A.2)$$

Cette équation (A.2) conduit à une valeur ρ_1 de la densité en première approximation:

$$\rho_1 = P/RT \quad (A.3)$$

En seconde approximation, toujours à partir de la relation (A.2), la densité est donnée par ρ_2 :

$$\rho_2 = (P/RT) - B_P (P/RT)^2 \quad (A.4)$$

En suivant le même calcul d'approximations successives, on obtient la densité à l'ordre 3:

$$\rho_3 = (P/RT) - B_P (P/RT)^2 + (2B_P^2 - C_P) (P/RT)^3 \quad (A.5)$$

Si dans l'expression (A.1) on remplace la densité ρ par ρ_3 donnée en (A.5), on aura:

$$LL(RT/P) = A_R + (B_R - A_R B_P) (P/RT) + (C_R - 2B_P(B_R - A_R B_P) - A_R C_P) (P/RT)^2 + \dots \quad (A.6)$$

De la même façon à partir du développement du viriel de la fonction de Clausius-Mossotti (voir l'équation I.2), on peut obtenir:

$$CM(RT/P) = A_\epsilon + (B_\epsilon - A_\epsilon B_P) (P/RT) + (C_\epsilon - 2B_P(B_\epsilon - A_\epsilon B_P) - A_\epsilon C_P) (P/RT)^2 + \dots \quad (A.7)$$

où $CM = (\epsilon - 1) / (\epsilon + 2)$.

APPENDICE B

DETERMINATION DES RELATIONS $LL \cdot RT/P = f(LL)$ ET $CM \cdot RT/P = f(CM)$

Du développement de la fonction de Lorentz-Lorenz en série de puissance de la densité, on peut déduire (voir section 2.4) :

$$\rho_{LL} = LL/A_R - (B_R/A_R^3) LL^2 - ((C_R A_R - 2B_R^2)/A_R^5) LL^3 + \dots \quad (B.1)$$

D'autre part, l'équation d'état d'un gaz imparfait est:

$$P/RT = \rho + B_P \rho^2 + C_P \rho^3 + \dots \quad (B.2)$$

Si, dans l'équation d'état on remplace ρ par son expression donnée en (B.1), on obtient:

$$\begin{aligned} P/RT = & [LL/A_R - (B_R/A_R^3) LL^2 - ((C_R A_R - 2B_R^2)/A_R^5) LL^3] \\ & + B_P [LL/A_R - (B_R/A_R^3) LL^2 - ((C_R A_R - 2B_R^2)/A_R^5) LL^3]^2 \\ & + C_P [LL/A_R - (B_R/A_R^3) LL^2 - ((C_R A_R - 2B_R^2)/A_R^5) LL^3]^3 + \dots \end{aligned} \quad (B.3)$$

Négligeant les termes supérieurs à LL^2 , on a:

$$P/RT = (1/A_R) LL + [(B_P/A_R^2) - (B_R/A_R^3)] LL^2 \quad (B.4)$$

Si on introduit l'expression (B.4) dans (A.7), on obtient:

$$LL(RT/P) = A_R + ((B_R - A_R B_P)/A_R) LL + ((A_R C_R + A_R^2 B_P^2 - B_R^2 - A_R^2 C_P)/A_R^3) LL^2 + \dots \quad (B.5)$$

Un raisonnement analogue à partir de ρ_{CM} donne:

$$CM(RT/P) = A_\epsilon + ((B_\epsilon - A_\epsilon B_P)/A_\epsilon) LL + ((A_\epsilon C_\epsilon + A_\epsilon^2 B_P^2 - B_\epsilon^2 - A_\epsilon^2 C_P)/A_\epsilon^3) LL^2 + \dots \quad (B.6)$$

APPENDICE C

VALEURS DE ϵ ET n EN FONCTION DE LA PRESSION

TABLEAU C.1

CH₄ à 289,15 K

P (MPa) ±0,01%	ϵ ±9×10 ⁻⁷	n ±1×10 ⁻⁵
0,2537	1,0020825	1,00104
0,5046	1,0041660	1,00209
0,7533	1,0062546	1,00313
1,0044	1,0083890	1,00419
1,2538	1,0105321	1,00528
1,5111	1,0127681	1,00641
2,0034	1,0171204	1,00861
2,5034	1,0216394	1,01088
3,0028	1,0262596	1,01320
3,5026	1,0309864	1,01557
4,0041	1,0358378	1,01798
4,5067	1,0408089	1,02044
5,0043	1,0458428	1,02292
5,5047	1,0510133	1,02545
6,0044	1,0562934	1,02804
6,5042	1,0616726	1,03066
7,0046	1,0671754	1,03334
7,5050	1,0727622	1,03604
8,0070	1,0784815	1,03880
8,5060	1,0842626	1,04159
9,0047	1,0901312	1,04440
9,4993	1,0960281	1,04722
9,9995	1,1020880	1,05008
10,499	1,1081656	1,05298
11,000	1,1143447	1,05591
11,504	1,1205517	1,05888
12,003	1,1267261	1,06181
12,503	1,1329471	1,06474
13,005	1,1392268	1,06769
13,503	1,1454480	1,07060
14,005	1,1516570	1,07351
14,504	1,1578153	1,07637
15,003	1,1639142	1,07921
15,505	1,1699813	1,08202
16,006	1,1759792	1,08480
16,505	1,1818593	1,08751
17,007	1,1876944	1,09019

TABLEAU C.1 (suite)

P (MPa) ±0,01%	ϵ ±9×10 ⁻⁷	n ±1×10 ⁻⁵
17,503	1,1933469	1,09275
18,006	1,1990014	1,09532
18,502	1,2044581	1,09782
19,004	1,2098807	1,10028
19,509	1,2151977	1,10268
20,004	1,2203134	1,10496
20,498	1,2252630	1,10719

TABLEAU C.2
CH₄ à 298,15 K

P (MPa) ±0,01%	ε ±9×10 ⁻⁷	n ±1×10 ⁻⁵
0,2566	1,0020425	1,00102
0,5011	1,0040118	1,00202
0,7503	1,0060378	1,00302
1,0028	1,0081123	1,00405
1,2531	1,0101879	1,00509
1,5034	1,0122853	1,00614
1,7520	1,0143927	1,00719
2,0046	1,0165533	1,00828
2,2530	1,0187001	1,00934
2,5023	1,0208767	1,01042
2,7523	1,0230836	1,01152
3,0025	1,0253138	1,01263
3,2507	1,0275475	1,01373
3,5007	1,0298244	1,01486
3,7520	1,0321308	1,01600
4,0004	1,0344325	1,01714
4,2460	1,0367297	1,01828
4,5011	1,0391386	1,01946
4,7533	1,0415468	1,02066
5,0039	1,0439603	1,02185
5,2494	1,0463490	1,02304
5,5045	1,0488547	1,02426
5,7559	1,0513516	1,02549
6,0002	1,0538002	1,02668
6,2517	1,0563382	1,02792
6,5004	1,0588650	1,02916
6,7602	1,0615256	1,03046
7,0004	1,0640046	1,03167
7,2499	1,0666097	1,03294
7,4987	1,0692313	1,03421
8,0019	1,0745876	1,03680
8,5012	1,0799826	1,03940
9,0014	1,0853999	1,04190
9,5037	1,0909718	1,04455
10,012	1,0966725	1,04726
10,503	1,1021954	1,04988
11,004	1,1078699	1,05259
11,503	1,1135516	1,05531
12,004	1,1192876	1,05800
12,504	1,1250325	1,06072
13,005	1,1308181	1,06344
13,511	1,1366744	1,06618

TABLEAU C.2 (suite)

P (MPa) ±0,01%	ϵ ±9×10 ⁻⁷	n ±1×10 ⁻⁵
14,003	1,1423231	1,06883
14,505	1,1480584	1,07150
15,003	1,1537275	1,07415
15,500	1,1593519	1,07675
16,005	1,1650124	1,07937
16,507	1,1705817	1,08193
17,000	1,1758536	1,08439
17,502	1,1812504	1,08688
18,004	1,1865723	1,08934
18,502	1,1917953	1,09172
19,006	1,1970040	1,09410
19,501	1,2020358	1,09638
20,007	1,2071100	1,09867
21,008	1,2167886	1,10304
22,009	1,2260635	1,10722
23,003	1,2348788	1,11119

TABLEAU C.3
CH₄ à 323,15 K

P (MPa) ±0,01%	ϵ ±9×10 ⁻⁷	n ±1×10 ⁻⁵
0,5084	1,0037533	1,00188
0,7509	1,0055624	1,00278
1,0150	1,0075214	1,00377
1,2537	1,0093561	1,00468
1,5025	1,0112557	1,00563
1,7516	1,0131707	1,00659
2,0022	1,0151145	1,00757
2,5036	1,0190461	1,00953
3,0043	1,0230311	1,01150
3,5063	1,0270828	1,01351
4,0040	1,0311549	1,01554
4,5043	1,0352802	1,01758
5,0050	1,0395195	1,01968
5,5054	1,0437862	1,02177
6,0053	1,0480881	1,02390
6,4987	1,0524399	1,02602
7,0110	1,0569575	1,02822
7,5040	1,0613528	1,03035
8,0005	1,0658166	1,03254
8,5103	1,0704921	1,03481
9,0017	1,0750221	1,03698
9,5033	1,0796571	1,03924
10,009	1,0843312	1,04149
10,501	1,0889011	1,04371
10,997	1,0936709	1,04596
11,531	1,0987560	1,04837
11,998	1,1031126	1,05047
12,499	1,1079090	1,05276
13,001	1,1127161	1,05500
13,505	1,1174655	1,05726
14,000	1,1221972	1,05951
14,499	1,1269962	1,06175
15,009	1,1318217	1,06401
15,505	1,1364782	1,06619
16,001	1,1411944	1,06837
16,506	1,1460064	1,07057
17,009	1,1505843	1,07275
17,505	1,1551559	1,07488
18,009	1,1597949	1,07702
18,505	1,1642497	1,07909
19,002	1,1687496	1,08117
19,504	1,1732713	1,08322

TABLEAU C.3 (suite)

P (MPa) $\pm 0,01\%$	ϵ $\pm 9 \times 10^{-7}$	n $\pm 1 \times 10^{-5}$
20,011	1,1776100	1,08524
21,004	1,1860745	1,08918
21,995	1,1945507	1,09301
22,469	1,1985500	1,09477
23,225	1,2046322	1,09755

TABLEAU C.4
SF₆ à 323,15 K

P (MPa) ±0,01%	ϵ ±9×10 ⁻⁷	n ±1×10 ⁻⁵
0,1012	1,0018924	1,00065
0,1995	1,0037424	1,00129
0,2992	1,0056634	1,00194
0,3990	1,0076188	1,00262
0,4999	1,0096432	1,00331
0,6003	1,0116982	1,00402
0,6999	1,0137856	1,00473
0,8005	1,0159489	1,00547
0,9002	1,0181418	1,00621
0,9995	1,0203789	1,00698
1,1000	1,0226998	1,00778
1,2003	1,0250631	1,00858
1,2997	1,0274628	1,00940
1,3995	1,0299463	1,01025
1,4995	1,0325017	1,01113
1,5998	1,0351506	1,01203
1,6994	1,0378577	1,01294
1,7998	1,0406800	1,01389
1,8990	1,0435654	1,01488
2,0007	1,0466281	1,01591
2,1836	1,0523477	1,01768
2,2081	1,0532047	1,01791
2,4317	1,0608787	1,02051
2,4470	1,0615111	1,02066
2,4570	1,0619308	1,02078
2,6789	1,0705643	1,02370
2,9074	1,0807493	1,02705
3,1428	1,0929903	1,03103
3,3824	1,1081875	1,03597
3,6190	1,1279981	1,04222
3,7275	1,1398578	1,04601
3,8545	1,1581424	1,05176
3,9653	1,1805368	1,05884
4,0190	1,1965133	1,06371
4,0783	1,2217025	1,07146
4,1377	1,2615905	1,08330
4,1990	1,3028646	1,09637
4,2457	1,3316692	1,10454
4,3163	1,3525337	1,11026
4,4333	1,3764798	1,11713
4,5465	1,3922385	1,12159
4,7855	1,4146015	1,12792

TABLEAU C.4 (suite)

P (MPa) $\pm 0,01\%$	ϵ $\pm 9 \times 10^{-7}$	n $\pm 1 \times 10^{-5}$
5,0098	1,4294894	1,13211
5,2504	1,4417353	1,13561
5,4861	1,4516386	1,13837
5,7396	1,4611656	1,14098
5,9708	1,4685342	1,14300
6,1943	1,4747187	1,14476
6,4215	1,4805426	1,14640
6,6653	1,4862533	1,14800
6,8906	1,4911138	1,14937
7,1202	1,4958138	1,15065
7,3613	1,5005689	1,15193
7,5985	1,5049684	1,15314
7,8365	1,5090615	1,15423
8,1874	1,5148234	1,15578
8,5283	1,5199184	1,15717
8,8728	1,5247553	1,15850
9,2278	1,5295449	1,15976
9,5782	1,5340606	1,16096
10,054	1,5397496	1,16248
10,643	1,5469655	1,16422
11,299	1,5521255	1,16574
11,999	1,5595188	1,16772
12,209	1,5616072	1,16826

TABLEAU C.5
SF₆ à 333,15 K

P (MPa) ±0,01%	ϵ ±9×10 ⁻⁷	n ±1×10 ⁻⁵
0,1030	1,0018570	1,00064
0,3350	1,0061601	1,00211
0,5711	1,0107275	1,00368
0,8069	1,0154978	1,00530
1,0410	1,0204623	1,00701
1,2725	1,0256225	1,00877
1,5077	1,0311552	1,01064
1,7407	1,0369918	1,01261
1,9727	1,0431695	1,01469
2,1995	1,0495956	1,01687
2,2017	1,0498642	1,01696
2,4456	1,0570668	1,01935
2,6820	1,0651214	1,02200
2,9100	1,0735108	1,02476
3,1490	1,0831677	1,02796
3,3867	1,0940663	1,03150
3,6221	1,1065018	1,03553
3,8611	1,1212512	1,04025
4,0865	1,1381286	1,04568
4,2087	1,1489428	1,04910
4,3190	1,1602200	1,05265
4,4422	1,1749345	1,05716
4,5583	1,1915430	1,06216
4,6712	1,2102828	1,06779
4,6721	1,2104995	1,06782
4,7308	1,2213325	1,07108
4,7924	1,2336606	1,07472
4,8502	1,2451731	1,07827
4,9060	1,2565232	1,08177
4,9667	1,2688247	1,08552
5,0236	1,2803057	1,08902
5,0835	1,2937340	1,09258
5,1442	1,3053519	1,09605
5,1992	1,3136291	1,09885
5,2592	1,3217920	1,10147
5,3757	1,3394139	1,10606
5,3747	1,3395912	1,10602
5,4372	1,3476911	1,10826
5,4952	1,3540103	1,11014
5,6186	1,3656597	1,11368
5,7295	1,3750567	1,11648
5,8446	1,3836648	1,11904

TABLEAU C.5 (suite)

P (MPa) ±0,01%	ϵ ±9×10 ⁻⁷	n ±1×10 ⁻⁵
5,9638	1,3915913	1,12135
6,0917	1,3992165	1,12354
6,1988	1,4051909	1,12523
6,4289	1,4164376	1,12844
6,6636	1,4262778	1,13128
6,9015	1,4351104	1,13373
7,1336	1,4426656	1,13592
7,4290	1,4514835	1,13835
7,7172	1,4590801	1,14052
8,0130	1,4663842	1,14250
8,3050	1,4729082	1,14433
8,6580	1,4800340	1,14631
8,9990	1,4864605	1,14810
9,3637	1,4926831	1,14980
9,7235	1,4983680	1,15138
10,040	1,5032305	1,15273
10,424	1,5088307	1,15420
10,874	1,5147421	1,15587
11,336	1,5206505	1,15738
12,059	1,5290075	1,15961
12,481	1,5335597	1,16083
13,035	1,5392121	1,16233
13,492	1,5435713	1,16353
13,978	1,5480526	1,16471
14,489	1,5524650	1,16589
15,033	1,5569424	1,16708
15,506	1,5607146	1,16807
15,989	1,5643459	1,16909
16,606	1,5688745	1,17029
17,007	1,5716776	1,17103
17,186	1,5729648	1,17135

TABLEAU C.6
SF₆ à 348,15 K

P(MPa) ±0,01%	ϵ ±9×10 ⁻⁷	n ±1×10 ⁻⁵
0,0989	1,0017072	1,00060
0,2209	1,0038421	1,00133
0,3353	1,0058786	1,00204
0,5704	1,0101761	1,00348
0,8090	1,0147069	1,00503
1,0437	1,0193528	1,00659
1,2801	1,0242335	1,00822
1,5136	1,0292620	1,00994
1,7485	1,0345635	1,01173
1,9839	1,0401518	1,01358
2,1783	1,0450115	1,01521
2,2215	1,0461294	1,01557
2,4569	1,0523501	1,01763
2,6962	1,0590065	1,01988
3,0540	1,0699308	1,02348
3,4013	1,0817466	1,02733
3,7525	1,0951296	1,03167
4,1200	1,1107988	1,03681
4,4673	1,1283780	1,04243
4,8188	1,1494711	1,04900
5,0532	1,1654465	1,05404
5,2889	1,1834707	1,05967
5,5218	1,2033686	1,06574
5,7573	1,2250612	1,07242
5,8728	1,2353744	1,07576
5,9918	1,2473466	1,07922
6,1135	1,2592135	1,08273
6,2343	1,2699638	1,08612
6,3455	1,2789361	1,08910
6,4622	1,2884528	1,09209
6,5773	1,2994168	1,09494
6,6986	1,3101947	1,09781
6,9319	1,3271792	1,10301
7,1698	1,3412209	1,10759
7,3920	1,3546306	1,11083
7,6405	1,3680500	1,11448
7,8784	1,3778208	1,11754
8,1081	1,3858391	1,12018
8,3381	1,3962360	1,12263
8,5812	1,4050378	1,12501
8,9633	1,4161081	1,12831
9,2850	1,4244079	1,13081

TABLEAU C.6 (suite)

P(MPa) $\pm 0,01\%$	ϵ $\pm 9 \times 10^{-7}$	n $\pm 1 \times 10^{-5}$
9,6245	1,4330651	1,13322
10,703	1,4564020	1,13960
11,876	1,4761521	1,14508

TABLEAU C.7
CO₂ à 308,15 K

P(MPa) ±0,01%	ϵ ±9×10 ⁻⁷	n ±1×10 ⁻⁵
0,1000	1,0008644	1,00039
0,1605	1,0013928	1,00063
0,2168	1,0018855	1,00085
0,3363	1,0029435	1,00133
0,4507	1,0039692	1,00180
0,5669	1,0050242	1,00228
0,6837	1,0060977	1,00276
0,7976	1,0071567	1,00325
0,9173	1,0082867	1,00376
1,0343	1,0094053	1,00427
1,1489	1,0105170	1,00477
1,2683	1,0116903	1,00528
1,4989	1,0140056	1,00633
1,7430	1,0165272	1,00745
1,9751	1,0189995	1,00854
2,2089	1,0215695	1,00971
2,4376	1,0241660	1,01085
2,6742	1,0269412	1,01208
2,9193	1,0299288	1,01340
3,1434	1,0327600	1,01465
3,3796	1,0358531	1,01601
3,6112	1,0390197	1,01738
3,8471	1,0423866	1,01886
4,0806	1,0458741	1,02033
4,3121	1,0495049	1,02193
4,5452	1,0533390	1,02358
4,7832	1,0575052	1,02539
5,0153	1,0617956	1,02722
5,2515	1,0664948	1,02922
5,4902	1,0715320	1,03137
5,7304	1,0768955	1,03371
5,9774	1,0831664	1,03633
6,2441	1,0892808	1,03892
6,4501	1,0969591	1,04208
6,6296	1,1031884	1,04466
6,8136	1,1101294	1,04756
6,9916	1,1177020	1,05071
7,1766	1,1271026	1,05457
7,2993	1,1344791	1,05753
7,4064	1,1418654	1,06045
7,4827	1,1479244	1,06281
7,5338	1,1522817	1,06456

TABLEAU C.7 (suite)

P (MPa) ±0,01%	ϵ ±9×10 ⁻⁷	n ±1×10 ⁻⁵
7,6004	1,1588098	1,06710
7,6598	1,1662612	1,06998
7,7369	1,1751089	1,07361
7,7962	1,1838511	1,07730
7,8524	1,1945227	1,08164
7,8819	1,2023731	1,08440
7,9161	1,2118761	1,08807
7,9489	1,2221722	1,09222
7,9785	1,2315313	1,09691
8,0098	1,2497479	1,10339
8,0454	1,2644191	1,10931
8,0724	1,2747172	1,11336
8,0988	1,2846793	1,11705
8,1250	1,2954790	1,12090
8,1600	1,3097078	1,12570
8,1865	1,3161028	1,12814
8,2150	1,3222319	1,13048
8,2765	1,3336829	1,13463
8,3443	1,3428370	1,13803
8,3910	1,3485049	1,14013
8,5044	1,3599618	1,14425
8,6218	1,3700569	1,14764
8,7348	1,3776788	1,15031
8,8545	1,3847439	1,15279
8,9660	1,3907970	1,15481
9,1530	1,3989963	1,15773
9,3084	1,4053677	1,15990
9,5300	1,4127580	1,16255
9,7806	1,4202666	1,16520
9,9864	1,4253590	1,16709
10,223	1,4313914	1,16911
10,504	1,4373825	1,17125
11,001	1,4468440	1,17462
11,507	1,4555606	1,17763
11,998	1,4628150	1,18019
12,532	1,4698407	1,18266
13,017	1,4752848	1,18465
13,556	1,4814621	1,18678
13,973	1,4863368	1,18832
14,510	1,4917613	1,19012
15,031	1,4967945	1,19177
16,000	1,5044371	1,19451
16,954	1,5116697	1,19702
17,929	1,5186166	1,19945
18,927	1,5253418	1,20168

TABLEAU C.7 (suite)

P (MPa) ±0,01%	ϵ ±9×10 ⁻⁷	n ±1×10 ⁻⁵
20,000	1,5319881	1,20382
21,004	1,5381122	1,20577
21,919	1,5432410	1,20740
22,982	1,5492420	1,20921

TABLEAU C.8
CO₂ à 313,15 K

P (MPa) ±0,01%	ϵ ±9×10 ⁻⁷	n ±1×10 ⁻⁵
0,1338	1,0011413	1,00051
0,2519	1,0021597	1,00097
0,3350	1,0028827	1,00130
0,4560	1,0039469	1,00178
0,5695	1,0049579	1,00223
0,6909	1,0060507	1,00272
0,7988	1,0070367	1,00316
1,0372	1,0092504	1,00414
1,2728	1,0114884	1,00514
1,5090	1,0137972	1,00617
1,7417	1,0161477	1,00722
1,9774	1,0185846	1,00829
2,2072	1,0210363	1,00937
2,4414	1,0236068	1,01050
2,7376	1,0269793	1,01198
2,9740	1,0297708	1,01322
3,3337	1,0342037	1,01516
3,6108	1,0378001	1,01672
3,9150	1,0419198	1,01853
4,1982	1,0459665	1,02028
4,4941	1,0504076	1,02222
4,7916	1,0551920	1,02427
5,0822	1,0601659	1,02640
5,3197	1,0644570	1,02827
5,7415	1,0727228	1,03182
5,9633	1,0775523	1,03364
6,2356	1,0836248	1,03624
6,4752	1,0895034	1,03871
6,7084	1,0964565	1,04158
6,9510	1,1039084	1,04468
7,1929	1,1122124	1,04814
7,4314	1,1216005	1,05201
7,5490	1,1267450	1,05415
7,6795	1,1324283	1,05672
7,8067	1,1387255	1,05943
7,9237	1,1458474	1,06226
8,0417	1,1543615	1,06544
8,1692	1,1642246	1,06931
8,2883	1,1744581	1,07357
8,4111	1,1861174	1,07861
8,5320	1,1994793	1,08443
8,5917	1,2070387	1,08767

TABLEAU C.8 (suite)

P(MPa) ±0,01%	ϵ ±9×10 ⁻⁷	n ±1×10 ⁻⁵
8,6490	1,2160632	1,09111
8,7090	1,2259381	1,09490
8,7630	1,2351972	1,09859
8,8220	1,2456751	1,10274
8,8815	1,2561017	1,10685
8,9390	1,2662150	1,11069
8,9970	1,2762210	1,11442
9,0555	1,2855076	1,11781
9,1157	1,2939419	1,12100
9,2326	1,3085395	1,12636
9,3320	1,3217969	1,13020
9,4610	1,3345765	1,13446
9,5895	1,3449421	1,13800
9,6945	1,3518886	1,14054
9,8623	1,3614413	1,14407
10,020	1,3695209	1,14693
10,195	1,3777474	1,14975
10,358	1,3843155	1,15201
10,537	1,3909073	1,15435
10,740	1,3974498	1,15666
10,984	1,4047638	1,15918
11,250	1,4117468	1,16168
11,488	1,4174173	1,16367
11,740	1,4229873	1,16558
12,001	1,4279258	1,16740
12,487	1,4358773	1,17042
12,992	1,4439027	1,17318
13,490	1,4508975	1,17561
14,074	1,4585042	1,17792
14,265	1,4625923	1,17919
14,510	1,4653581	1,18019
15,111	1,4718474	1,18251
15,530	1,4760370	1,18401
16,024	1,4806552	1,18568
16,499	1,4848349	1,18718
17,055	1,4894590	1,18883
17,509	1,4930357	1,19010
18,021	1,4969277	1,19146
18,495	1,5004384	1,19269
18,991	1,5038920	1,19391
19,499	1,5075396	1,19507
19,977	1,5108601	1,19619
21,071	1,5182392	1,19852
21,496	1,5211223	1,19938

TABLEAU C.9
CO₂ à 323,15 K

P(MPa) ±0,01%	ϵ ±9×10 ⁻⁷	n ±1×10 ⁻⁵
0,1019	1,0008429	1,00038
0,1741	1,0014491	1,00066
0,2632	1,0022024	1,00099
0,4346	1,0036635	1,00164
0,6822	1,0058139	1,00260
1,0065	1,0087146	1,00388
1,0169	1,0088222	1,00392
1,5142	1,0134568	1,00597
2,0042	1,0182600	1,00807
2,2336	1,0206036	1,00911
2,5174	1,0235684	1,01042
3,0118	1,0289925	1,01277
3,5535	1,0353209	1,01551
4,0111	1,0410540	1,01797
4,5148	1,0477801	1,02085
5,0082	1,0549077	1,02390
5,4979	1,0626701	1,02716
6,0100	1,0715121	1,03086
6,4870	1,0802998	1,03466
7,0070	1,0916145	1,03928
7,5021	1,1037803	1,04427
8,5011	1,1351982	1,05693
9,0262	1,1570157	1,06573
9,5030	1,1822712	1,07575
9,9948	1,2136779	1,08815
10,498	1,2515270	1,10252
10,993	1,2887155	1,11582
11,498	1,3158140	1,12679
11,980	1,3380288	1,13499
12,511	1,3597226	1,14216
12,981	1,3726914	1,14735
13,484	1,3861541	1,15203
13,975	1,3973789	1,15593
14,466	1,4074381	1,15930
15,004	1,4170519	1,16259
15,995	1,4315474	1,16782
16,979	1,4438501	1,17221
17,970	1,4546090	1,17603
18,965	1,4642546	1,17941
19,983	1,4734138	1,18260
20,981	1,4816327	1,18538
22,280	1,4912409	1,18865

APPENDICE D

VALEURS DE LA LITTERATURE UTILISEES POUR CALCULER LES COEFFICIENTS B_{LL} , C_{LL} , B_{CM} , C_{CM} ET LA DENSITE

TABEAU D.1

Gaz	T(K)	$A_R^@$ (cm ³ /mol)	$B_R^@$ (cm ⁶ /mol ²)	$C_R^@$ (cm ⁹ /mol ³)	Réf.
CH ₄	323	6,576±0,002	6,08±0,10	-324±5	1
SF ₆	373	11,323±0,002	22,7±0,5	-2783±130	1
CO ₂	323	6,644±0,001	1,9±0,2	-287±8	1

@ Dans notre gamme de température, la dépendance en température est négligeable.

TABEAU D.2

Gaz	T(K)	A_ϵ (cm ³ /mol)	B_ϵ (cm ⁶ /mol ²)	C_ϵ (cm ⁹ /mol ³)	Réf.
CH ₄	289,15	6,550*	7,54*	-299*	2
	298,15	6,551	7,38*	-290*	
	323,15	6,553±0,02	6,95±0,29	-266±50	
SF ₆	323,3	16,543±0,017	63,31±0,28	-6900±899	3
	333,15	16,535*	62,71*	-6882*	
	348,3	16,523±0,078	60,54±1,45	-6855±1421	
CO ₂	308,15	7,356*	55,7*	-2694*	4
	313,15	7,354*	53,9*	-2631*	
	323,15	7,350*	50,5*	-2507*	

TABLEAU D.3

Gaz	T (K)	$-B_p$ (cm ³ /mol)	C_p (cm ⁶ /mol ²)	Réf.
CH ₄	289,15	-	-	5
	298,15	42,56	2360	
	323,15	33,92	2089	
SF ₆	323,15	230±5	17910 [*]	#
	333,15	214±5	16896 [*]	
	348,15	193±5	15374 [*]	
CO ₂	308,15	114,02	4629	8
	313,15	109,80	4488	
	323,15	102,00	4217	

* Les valeurs sont calculées à partir d'un paramétrage polynomial.

Les valeurs de B_p sont celles de Dymond et Smith [6] et celles de C_p sont les valeurs de Sigmund et al. [7].

APPENDICE E

TEXTE DU PROGRAMME POUR DETERMINER LES RELATIONS $LL \cdot RT/P = f(LL)$,
 $CM \cdot RT/P = f(CM)$ ET $Z = f(\rho)$ POUR SF_6 , CO_2 ET CH_4

PROGRAM CALEN

```

C -----
C
C AUTEUR      : JIFENG GE
C DATE       : HIVER 1991
C ENDROIT    : U.Q.T.R.
C SYSTEME    : CYBER (FORTRAN 77)
C
C CALCUL DE  $LL \cdot (RT/P)$  EN FONCTION DE  $LL$ ,  $CM \cdot (RT/P)$  EN
C FONCTION DE  $CM$  ET LA COMPRESSIBILITE EN FONCTION DE
C LA DENSITE POUR  $SF_6$ ,  $CO_2$  ET  $CH_4$ .
C -----
C
CHARACTER FICH*10,DATE1*10,PRODUIT*6
INTEGER I,TEMP,NPTS
DOUBLE PRECISION LT,LS,LAMBDA,L1,L0,C0,LTOT,
/      DELTAK(200),CP(200),DTC,L,DELTAN(200),
/      N(200),NCARRE(200),KVIDE,PCONS,DCC,DC0,
/      PRT(200),DPRT(200),AR,DAR,BR,DBR,CR,DCR,
/      CM(200),LL(200),DLL(200),DCM(200),CC(200),
/      TEMP1,RT,PA(200),KBAR,DMC,DENSL(200),
/      DENSCM(200),D1,D2,D3,ZCM(200),ZLL(200),
/      DZLL(200),DZCM(200),LLPRT(200),CMPRT(200),
/      AE,DAE,BE,DBE,CE,DCE,DLLPRT(200),DK,
/      DCMPT(200),DDENL(200),DDENCM(200)

PARAMETER(LT=1.01D-5,
/      LS=6.6D-06,
/      LAMBDA=6.33D-05,
/      L0=1.1676,
/      L1=1.2530,
/      DK=1,
/      DC0=5D-06,
/      DCC=1D-05)
CALL GETPARM(FICH,I)
NPTS=0
OPEN(1,FILE=FICH,STATUS='OLD')
REWIND(1)
OPEN(6,FILE='OUTPUT',STATUS='NEW')

```

```

      READ(1,'(A)') PRODUIT
      READ(1,*) TEMP
      READ(1,*) C0,KVIDE
40    READ(1,*,END=50) PA(NPTS+1),DELTAK(NPTS+1),CC(NPTS+1)
      NPTS=NPTS+1
      DELTAK(NPTS)=ABS(DELTAK(NPTS)-KVIDE)
      GOTO 40
50    CONTINUE
      DTC=L0*(TEMP-21.5)*LT
      DTS=L1*(TEMP-21.5)*LS
      L=L0+DTC-2*DTS
      TEMP1=TEMP+273.15
      RT=TEMP1*8.31447
      DO 70 I=1,NPTS
          KBAR=PA(I)*1D-02
          DMC=0.51D-04+0.724D-02*KBAR-0.506D-02
          /      *KBAR**2+0.281D-02*KBAR**3
          /      +0.58D-03*KBAR**4
          LTOT=L+2*DMC
          DELTAN(I)=(DELTAK(I)*LAMBDA)/(4*LTOT)
          N(I)=DELTAN(I)+1
          NCARRE(I)=N(I)**2
          PRT(I)=PA(I)/RT
          CP(I)=(CC(I)/C0)/(1-PA(I)*2.4D-6)
          CM(I)=((CP(I)-1)/(CP(I)+2))
          LL(I)=((NCARRE(I)-1)/(NCARRE(I)+2))
          CMPRT(I)=CM(I)/PRT(I)
          LLPRT(I)=LL(I)/PRT(I)
          IF (PRODUIT .EQ. 'SF6') THEN
              AR=11.323
              DAR=0.002
              BR=22.7
              DBR=0.5
              CR=-2783
              DCR=130
              IF (TEMP .EQ. 50) THEN
                  AE=16.543
                  DAE=0.017
                  BE=63.31
                  DBE=0.28
                  CE=-6900
                  DCE=899
              ENDIF
              IF (TEMP .EQ. 60) THEN
                  AE=16.535
                  DAE=0.078
                  BE=62.71
                  DBE=1.45
                  CE=-6882
                  DCE=899
              ENDIF
              IF (TEMP .EQ. 75) THEN

```

```
        AE=16.523
        DAE=0.078
        BE=60.54
        DBE=1.45
        CE=-6855
        DCE=541
    ENDIF
ENDIF
IF (PRODUIT .EQ. 'CO2') THEN
    AR=6.644
    DAR=0.001
    BR=1.9
    DBR=0.2
    CR=-287
    DCR=8
    IF (TEMP .EQ. 35) THEN
        AE=7.356
        BE=55.7
        CE=-2694
    ENDIF
    IF (TEMP .EQ. 40) THEN
        AE=7.354
        BE=53.9
        CE=-2631
    ENDIF
    IF (TEMP .EQ. 50) THEN
        AE=7.350
        BE=50.5
        CE=-2507
    ENDIF
    DAE=0.060
    DBE=0.9
    DCE=235
ENDIF
IF (PRODUIT .EQ. 'CH4') THEN
    AR=6.576
    DAR=0.002
    BR=6.08
    DBR=0.1
    CR=-324
    DCR=15
    IF (TEMP .EQ. 16) THEN
        AE=6.550
        BE=7.54
        CE=-299
    ENDIF
    IF (TEMP .EQ. 25) THEN
        AE=6.551
        BE=7.38
        CE=-290
    ENDIF
    IF (TEMP .EQ. 50) THEN
```



```

        AE=6.553
        BE=6.95
        CE=-266
    ENDIF
    DAE=0.020
    DBE=0.29
    DCE=50
ENDIF
DENSLL(I)=LL(I)/AR-BR*LL(I)**2/AR**3
/      +(2*BR**2-AR*CR)*LL(I)**3/AR**5
DENSCM(I)=CM(I)/AE-BE*CM(I)**2/AE**3
/      +(2*BE**2-AE*CE)*CM(I)**3/AE**5
ZLL(I)=PRT(I)/DENSLL(I)
ZCM(I)=PRT(I)/DENSCM(I)
DPRT(I)=PRT(I)*0.0006
DLL(I)=2*LL(I)*N(I)*(N(I)-1)*DK/((NCARRE(I)-1)
/      *(NCARRE(I)+2)*DELTAK(I))
DLLPRT(I)=LL(I)/PRT(I)*(.0006+DLL(I)/LL(I))
D1=DLL(I)/AR+LL(I)*DAR/AR**2
D2=(BR*LL(I)**2/AR**3)*(DBR/BR+3*DAR/AR+2*DLL(I)
/      /LL(I))
D3=((2*BR**2-AR*CR)*LL(I)**3/AR**5)*((4*BR*DBR+AR
/      *DCR+CR*DAR)/(2*BR**2-AR*CR)+5*DAR/AR+3*DLL(I)
/      /LL(I))
DDENLL(I)=D1+D2+D3
DZLL(I)=ZLL(I)*(.0006+DDENLL(I)/DENSLL(I))
DCM(I)=CM(I)*CP(I)*(1/(CP(I)-1)-1/(CP(I)+2))
/      *(DCC/CC(I)+DC0)
DCMPRT(I)=CM(I)/PRT(I)*(.0006+DCM(I)/CM(I))
D1=DCM(I)/AE+CM(I)*DAE/AE**2
D2=(BE*CM(I)**2/AE**3)*(DBE/BE+3*DAE/AE+2*DCM(I)
/      /CM(I))
D3=((2*BE**2-AE*CR)*CM(I)**3/AE**5)*((4*BE*DBE+AE
/      *DCE+CE*DAE)/(2*BE**2-AE*CE)+5*DAE/AE+3*DCM(I)
/      /CM(I))
DDENCM(I)=D1+D2+D3
DZCM(I)=ZCM(I)*(.0006+DDENCM(I)/DENSCM(I))
70  CONTINUE
    OPEN( 7,FILE='TABLE1')
    OPEN( 8,FILE='TABLE2')
    OPEN( 9,FILE='TABLE3')
    OPEN(10,FILE='TABLE4')
    OPEN(11,FILE='TABLE5')
    OPEN(12,FILE='TABLE6')
    DO 90 I=7,12
        REWIND(I)
90  CONTINUE
    WRITE( 7,'(4E14.7)') (LLPRT(I),DLLPRT(I),PRT(I),
/      DPRT(I),I=1,NPTS)
    WRITE( 8,'(4E14.7)') (CMPRT(I),DCMPRT(I),PRT(I),
/      DPRT(I),I=1,NPTS)
    WRITE( 9,'(4E14.7)') (LLPRT(I),DLLPRT(I),LL(I),

```

```
/          DLL(I), I=1, NPTS)
WRITE(10, '(4E14.7)') (CMPRT(I), DCMPT(I), CM(I),
/          DCM(I), I=1, NPTS)
WRITE(11, '(4E14.7)') (ZLL(I), DZLL(I), DENSL(I),
/          DDENLL(I), I=1, NPTS)
WRITE(12, '(4E14.7)') (ZCM(I), DZCM(I), DENSCM(I),
/          DDENCM(I), I=1, NPTS)
STOP
END
```

LISTE DES OUVRAGES CITES DANS LES APPENDICES

- 1.- H.J. Achtermann, G. Magnus et T.K. Bose, J. Chem. Phys.,
94, 5669(1991).
- 2.- J.M. St-Arnaud, T. K. Bose, R. Okambawa et D. Ingrain,
Publication soumise à Fluid Phase Equilibria.
- 3.- C. Hostika et T.K. Bose, J. Chem. Phys., 60, 1318(1974).
- 4.- T.K. Bose et R.H. Cole, J. Chem. Phys., 52, 140(1970).
- 5.- N.J. Trappeniers, T. Wassenaar et S.C. Abels, Physica, 98A,
289(1979).
- 6.- J.H. Dymond et E.B. Smith, The Virial Coefficients of
Gases: A Critical Compilation, Clarendon Press: Oxford 1980.
- 7.- R. Kleinrahm, W. Duschek, W. Wagner et M. Jaeschke, J.
Chem. Thermodynamics, 20, 621(1988).
- 8.- M. Jaeschke, Int. J. Thermophys., 8, 81(1987).